

Espectroscopía de emisión $K\beta$ de rayos X de alta resolución. Instrumentación y aplicaciones.

por
Sergio Andrés Ceppi

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física
como parte de los requerimientos para la obtención del grado de
Doctor en Física
de la
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Córdoba, 27 de Marzo de 2012
©FaMAF

Director: Dr. Germán Tirao

*Dedicado a
Yamile*

Resumen

La Espectroscopía de emisión de rayos X (XES) ha sido y es ampliamente usada para el análisis elemental de una muestra y para estudiar la estructura electrónica de los átomos. Pero los átomos en un material no se encuentran en forma aislada, están unidos entre si a través de los enlaces químicos dando lugar a compuestos. Entonces, surge la pregunta ¿es posible determinar efectos del entorno químico de los compuestos mediante XES? La respuesta es sí. Los desarrollos técnicos en fuentes de rayos X de alta intensidad, como la radiación de sincrotrón, y los espectrómetros de rayos X de alta resolución, han permitido que la XES se convierta en una herramienta poderosa para estudiar el entorno químico y la estructura electrónica de materiales.

El entorno químico produce mayoritariamente corrimientos en energía, variaciones en la intensidad relativa en las líneas de emisión y aparición de líneas satélites. Estos efectos tienen mucha influencia en las transiciones desde y cercanas a los electrones de valencia y pueden ser observadas en las alteraciones de la estructura del espectro de emisión. En los metales de transición de la primera fila (Sc, Ti, V, Cr, Mn, etc.) sus orbitales atómicos de valencia son el $4s$ y el $3d$ que se encuentran muy próximos al orbital $3p$ de donde proviene la línea $K\beta$. Por lo tanto, el espectro $K\beta$ de alta resolución presenta información del entorno químico en compuestos de metales de transición de la primera fila, como ser el estado de oxidación, el elemento vecino, su distancia de enlace, coordinación, etc.

En esta tesis se presenta el desarrollo instrumental específico necesario para poder obtener los espectros $K\beta$ de alta resolución usando como fuente de rayos X, tanto radiación de sincrotrón como radiación proveniente de un tubo convencional de rayos X. Se presentan también aplicaciones realizadas a situaciones concretas en materiales de interés tecnológico como también estudios básicos del comportamiento de los parámetros espectrales con el entorno químico.

Palabras Claves:

Rayos X. Línea $K\beta$. Espectroscopía. Alta resolución. Entorno químico. Metales de transición

Clasificación:

33.20.Rm X-ray spectra

07.85.Nc X-ray and γ -ray spectrometers

31.15.xr Self-consistent-field methods

Abstract

X-ray Emission Spectroscopy (XES) has been and is widely used for elemental analysis of a sample and for studying the electronic structure of atoms. But atoms in a material are not found in isolation; they are joined together by chemical bonds resulting in compounds. So a question arises, is it possible to determine effects of chemical environment of the compounds by XES? The answer is yes. Technical developments in high intensity X-ray sources, such as synchrotron radiation and high-resolution X-ray spectrometers, have allowed XES to become a powerful tool to study the chemical environment and electronic structure of materials.

The chemical environment mainly produces energy shifts, changes in the relative intensity of the emission lines and the appearance of satellite lines. These effects are very influential in transitions from and close to the valence electrons and can be observed in the alterations of the structure of the emission spectrum. In the first row transition metals (Sc, Ti, V, Cr, Mn, etc.), its atomic valence orbitals are the $4s$ and $3d$, which are very close to the $3p$ orbital from which the $K\beta$ line comes from. Therefore, the high resolution $K\beta$ spectrum presents information of the chemical environment in first row transition metals compounds, such as the oxidation state, the neighboring element, the bond distance, coordination, etc.

This thesis presents a specific instrumental development necessary to obtain high resolution $K\beta$ spectra using X-ray source synchrotron radiation as well as radiation from a conventional X-ray tube. Applications made in technology materials and basic studies of the behavior of spectral parameters with chemical environment are also presented.

Índice general

Resumen	II
Abstract	III
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	2
1.2. Estructura de la tesis	2
2. Marco Teórico	4
2.1. Los rayos X	4
2.2. Configuración electrónica en los átomos	4
2.3. Espectro de rayos X	7
2.3.1. Espectro de emisión $K\beta$ de alta resolución	8
2.4. Teoría de Orbitales Moleculares	10
2.4.1. Método DV- $X\alpha$	13
2.5. Origen de las líneas satélites	15
2.5.1. Línea $K\beta''$ y $K\beta_5$	15
2.5.2. Línea $K\beta'$	19
2.5.3. Línea RAE	22
2.6. Espectroscopía de Absorción de Rayos X	23
2.6.1. Coeficiente de Absorción de Rayos X	23
2.6.2. Espectro de absorción de rayos X	24
3. Aspectos experimentales	28
3.1. Espectrómetros de alta resolución	28
3.2. Resolución	29
3.3. Espectrómetro de dos cristales	30
3.4. Espectrómetro en retrodifracción	32
3.4.1. Espectrómetro LNLS	33
3.4.2. Espectrómetro GEAN	36
3.4.3. Cristales analizadores	40
3.4.4. Contribución geométrica a la resolución	41
3.5. Construcción de cristales analizadores	42
3.5.1. Si(331)	42
3.5.2. Si(100)	45
3.6. Adquisición y modelo de ajuste	45

4. Líneas de emisión $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$ en compuestos de Mn	50
4.1. Introducción	50
4.2. Experimental	50
4.3. Resultados y discusiones	52
4.3.1. Línea $K\beta_{1,3}$	52
4.3.2. Línea $K\beta'$	53
4.4. Conclusiones	58
5. Caracterización de óxidos de cromo	59
5.1. Introducción	59
5.2. Experimental	60
5.3. Cálculos teóricos	60
5.4. Resultados y discusiones	60
5.5. Conclusiones	65
6. Aplicaciones en problemas de interés tecnológico	66
6.1. Introducción	66
6.2. Experimental	67
6.3. Resultados y discusiones	70
6.3.1. Caracterización de $BaLaMnSbO_6$	71
6.3.2. Caracterización de $Mn_{(2-x)}V_{(1+x)}O_4$ ($x = 0; 1/3; 1$)	75
6.3.3. Otras caracterizaciones	81
6.4. Conclusiones	84
7. Conclusiones y perspectivas futuras	85
7.1. Conclusiones	85
7.2. Perspectivas futuras	87
Bibliografía	95
Índice de figuras	101
Agradecimientos	102

Capítulo 1

Introducción

La fluorescencia de rayos X se ha aplicado durante años para la caracterización no destructiva de elementos presentes en una muestra. Es una de las técnicas más usuales para la caracterización de materiales. En los últimos treinta años se ha vislumbrado la capacidad que tiene para caracterizar elementos no sólo en forma aislada, sino viéndolos unidos formando un compuesto. En espectros provenientes de transiciones desde o cercanas a electrones de valencia, existe una estructura fina que tiene información del entorno químico del elemento irradiado. Esta información está relacionada con el estado de oxidación, coordinación, su elemento vecino y su distancia de enlace, entre otras. En metales de transición de la primera serie (Sc, Ti, V, Cr, Mn, etc.) la línea $K\beta$ proviene del orbital atómico $3p$ que se encuentra muy próximo a los electrones de valencia, existiendo una estructura de líneas satélites, alrededor de la línea principal, propia del entorno químico del metal. El estudio en compuestos de metales de transición es muy amplio. Entre las características principales que presentan los metales de transición están sus propiedades magnéticas debido a los electrones d . Esto es aprovechado para el desarrollo de nuevos materiales de interés tecnológico, sobre todo en el área de dispositivos de almacenamiento de datos. Existen numerosas técnicas convencionales para el estudio del entorno químico en compuestos de metales de transición como La difracción de Rayos X (XRD), La Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS), La Espectroscopía de Fotoelectrones (XPS), entre otras. Todas estas técnicas son complementarias una de otra y una caracterización completa de compuestos no involucra una sola, siempre se utilizan varias para comparar y ampliar los resultados. Por este motivo, el desarrollo de nuevas técnicas siempre es útil para aportar nuevas opciones para la caracterización de materiales. El estudio de las líneas satélites del espectro de emisión $K\beta$ en metales de transición, no es una técnica convencional para la caracterización de compuestos pero su implementación ha avanzado con los años mostrando su potencialidad [1].

La motivación de esta tesis es implementar la espectroscopía $K\beta$ para la caracterización de materiales complejos de metales de transición de la primera serie que presenten algún interés tecnológico. Se busca aportar estudios sobre compuestos de metales de transición y desarrollar el instrumental necesario para la obtención de los espectros $K\beta$ que complementen los trabajos previos [2], enfocados sobre en la caracterización por espectroscopía $K\beta$ de compuestos de materiales del tercer período (Si, P, S, etc). Para su realización, es importante conocer cómo los metales forman los compuestos cambiando sus orbitales atómicos más externos por orbitales moleculares y qué participación tienen en las transiciones $K\beta$. Para resolverlo, es necesario realizar cálculos teóricos que permitan representar los orbitales moleculares para luego poder calcular las transiciones e interpretar el espectro $K\beta$. Un programa muy utilizado para este tipo de cálculo es DV- $X\alpha$ [3, 4],

por la capacidad que tiene de obtener orbitales moleculares realistas con muy poco tiempo de cálculo, y de evaluar las transiciones desde estados excitados, considerando las vacancias necesarias en cada transición. Para observar la estructura del espectro $K\beta$ no basta con los espectrómetros convencionales de fluorescencia, es necesario realizar las mediciones con espectrómetros de alta resolución. Esto motiva al desarrollo específico del instrumental para la obtención de los espectros $K\beta$ de alta resolución. En este aspecto, se cuenta con el desarrollo realizado en una tesis anterior [5], centrada en el estudio de excitaciones electrónicas en Be que requirió la construcción de un espectrómetro específico en el LNLS (Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, Campinas, Brasil). Si bien este espectrómetro se adaptó y demostró una buena capacidad para obtener espectros $K\beta$, es necesario actualizarlo para mejorar su montaje y estabilidad mecánica y ampliar el número de cristales analizadores para poder estudiar un mayor número de metales de transición. Además, es preciso construir otro espectrómetro con características similares al del LNLS para disponer de la espectroscopía $K\beta$ en los laboratorios del Grupo de Espectroscopía Atómica y Nuclear de FaMAF-UNC.

1.1. Objetivos

El objetivo general de la tesis es la implementación de la Espectroscopía de Emisión de Rayos X (XES) $K\beta$ de alta resolución para la caracterización de compuestos de metales de la primera serie de transición, apuntando a la aplicación de esta técnica a la caracterización de compuestos con interés tecnológico. Su resolución contempla los siguientes objetivos específicos:

- Comprender el origen de las líneas $K\beta$ en término de la Teoría de Orbitales Moleculares.
- Implementar el programa DV- $X\alpha$ para calcular las líneas de emisión provenientes de orbitales moleculares.
- Desarrollar y construir un espectrómetro que permita medir el espectro $K\beta$ en Grupo de Espectroscopía Atómica y Nuclear de FaMAF-UNC.
- Mejorar el espectrómetro existente en el LNLS.
- Ampliar el número de cristales analizadores para poder realizar experimentos con una mayor variedad de metales de transición.
- Realizar un estudio del comportamiento del espectro $K\beta$ con el entorno químico del metal de transición.
- Utilizar la espectroscopía $K\beta$ para determinar el entorno químico de un metal de transición en una muestra con interés tecnológico.
- Comparar los resultados con alguna técnica convencional para validar la técnica.

1.2. Estructura de la tesis

Esta tesis está estructurada en siete capítulos. La introducción a la tesis que aquí se presenta, un capítulo de marco teórico, uno de aspectos experimentales, dos capítulos de estudios básicos de la espectroscopía $K\beta$, uno de aplicaciones y un último con las conclusiones, bibliografía y un índice

de figuras. A continuación se presenta una breve descripción de cada capítulo que forma parte del cuerpo de la tesis.

Capítulo 2 *Marco teórico.*

Se presentan los conceptos teóricos básicos para comprender el espectro $K\beta$ de alta resolución en metales de transición. Se parte desde la emisión fluorescente presentando el origen de las líneas de emisión de rayos X en los átomos. Luego se aborda la Teoría de Orbitales Moleculares y los fundamentos de los cálculos del programa DV- $X\alpha$. Se explica el origen de cada estructura del espectro $K\beta$. Por último se incluye una sección donde se explican los aspectos fundamentales de la espectroscopía de absorción de rayos X, técnica que se usará para comparar con la espectroscopía $K\beta$.

Capítulo 3 *Aspectos experimentales.*

Este capítulo abarca todo lo relacionado con la obtención y análisis de los espectros $K\beta$. Se describen diversos espectrómetros, su funcionamiento y su resolución en energías. Se presentan espectrómetros de alta resolución, de dos cristales y en retrodifracción. Se explica por qué se opta por el de retrodifracción y se describe el espectrómetro que se construyó y las mejoras realizadas al del LNLS. Se muestra como se adquieren los espectros y cuál debe ser su tratamiento para realizar su análisis. En la última sección se muestra como extraer los parámetros del espectro que son necesarios para caracterizar el entorno químico de metales de transición.

Capítulo 4 *Estudio de alta resolución de las líneas de emisión de rayos X $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$ en compuestos de Mn.*

Se presenta un estudio de la influencia del entorno químico en las líneas $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$ del Mn en compuestos simples. Se presentan los cambios en parámetros espectrales con el estado de oxidación y se investiga la dependencia del espectro con espín efectivo $3d$ para un estado de oxidación dado.

Capítulo 5 *Caracterización de óxidos de cromo usando espectroscopía de emisión $K\beta$.*

Aquí se muestran los cambios que se producen en el espectro $K\beta$ del Cr con el estado de oxidación y con su distancia a primeros vecinos. Se usan como muestras óxidos simples y se incluye el CrO_2 que es poco frecuente. Es el primer trabajo que se realizó con mediciones realizadas en el espectrómetro construido en esta tesis, mostrando un buen desempeño.

Capítulo 6 *Aplicaciones en problemas de interés tecnológico.*

En este capítulo se presenta el trabajo interdisciplinario llevado a cabo junto con el grupo de Química de Estado Sólido de la Facultad de Ciencias Químicas de UNC. Este grupo es especialista en el desarrollo de nuevos compuestos inorgánicos de metales de transición que requieren de caracterización. Aquí se utilizan los cambios en el espectro $K\beta$ para caracterizar el estado de oxidación y la coordinación en muestras de Mn, V, Co y Ni. Se presentan los casos en los que fue posible la caracterización y se compara con la técnica de espectroscopía de absorción de rayos X para validar los resultados obtenidos.

Capítulo 7 *Conclusiones y perspectivas futuras.*

Se resumen las principales conclusiones obtenidas y se muestran las perspectivas futuras que se tiene al finalizar esta tesis.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Los rayos X

Los rayos X son como la luz, el calor, o las ondas de radio, es radiación electromagnética pero de muy corta longitud de onda o de alta energía. La región de rayos X está situada en longitudes de onda entre $0,1 \text{ \AA}$ y 200 \AA (donde $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) o equivalentemente en energías entre $0,06 \text{ keV}$ y 125 keV [6]. El rango de los rayos X está limitado por los rayos gamma del lado de longitud de onda más corta y en el lado de longitud de onda más larga por la radiación ultravioleta. Los rayos X presentan propiedades muy importantes que dan lugar a diversas técnicas. Tienen una absorción parcial en la materia dependiendo del espesor y la densidad del material, que permite haciendo uso de films fotográficos la obtención de imágenes del interior de los objetos. Esta técnica es conocida como radiografía que es especialmente utilizada para el diagnóstico médico. Otra característica que presentan los rayos X es que su longitud de onda es del orden del espaciamiento interplanar de la mayoría de los cristales inorgánicos. Esta característica permite la interferencia de los rayos X al interactuar con los distintos planos de un sólido cristalino dando lugar a lo que se conoce como Difracción de Rayos X, técnica muy usada para caracterizar cristales. Además los rayos X poseen energías que están en el rango de las energías de las capas electrónicas internas en un átomo. Por esto, para ionizarlas con radiación electromagnética es necesario irradiar al átomo con radiación X y cualquier transición electrónica hacia estas vacancias generalmente lleva aparejado la emisión de rayos X. La excitación de un átomo con rayos X con la posterior desexcitación a través de la emisión secundaria de rayos X se conoce como Fluorescencia de Rayos X y depende de la configuración electrónica del átomo irradiado. Esta técnica es muy usada para la caracterización de elementos presentes en una muestra. Existen muchas otras técnicas y aplicaciones de los rayos X, pero se puede considerar que estas son las principales por ser las más antiguas y más utilizadas en la actualidad.

2.2. Configuración electrónica en los átomos

Los átomos están formados por un núcleo rodeado por electrones, el número de electrones en un átomo neutro es igual a su número atómico (Z), dado por el número de protones en el núcleo. La disposición de los electrones ligados a un núcleo está gobernada por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [7]. Si se considera al núcleo quieto, libre de interacción y rodeado por Z electrones que interactúan electrostáticamente con el núcleo y entre ellos, la ecuación de

autovalores de Schrödinger se puede escribir,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \dots + \nabla_Z^2) \Phi + V\Phi = E\Phi \quad (2.1)$$

donde \hbar es la constante de Planck, m_e es la masa del electrón, Φ es la función de onda de los electrones, ∇_i^2 representa el laplaciano en las coordenadas de la posición del electrón i , E es el autovalor que corresponde a la energía total y V es la energía potencial. La función V debe contener la atracción y la repulsión coulombiana central de los electrones con el núcleo y no central entre todos los electrones. Teniendo en cuenta esto,

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^Z \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

donde \vec{r}_i es el vector posición de modulo r_i del i -ésimo electrón visto desde el núcleo, e es la carga del electrón y ϵ_0 es la constante dieléctrica en el vacío. Como V es un potencial no central, resulta imposible desacoplar los electrones y hacer separación de variables, es por esto que generalmente se recurre a la aproximación de campo central donde se piensa que cada electrón ve al núcleo apantallado por un campo central debido a los otros electrones. Al hacer la aproximación obtenemos la ecuación Schrodinger desacoplada para cada electrón

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \phi_i + V_c(r_i) \phi_i = E_i \phi_i \quad (2.3)$$

donde ϕ_i y E_i son la función de onda y el autovalor que corresponde a la energía del electrón i ; y $V_c(r_i)$ es el campo apantallado que interacciona con cada electrón. Como el potencial $V_c(r_i)$ es central es posible separar $\phi_i(\vec{r}_i)$ en sus coordenadas radiales y angulares. La función de onda espacial, o también llamada orbital atómico del electrón (OA) queda $\phi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_m^l(\Omega)$, donde $R_{nl}(r)$ es la componente radial y son $Y_m^l(\Omega)$ los armónicos esféricos de la componente angular. Entonces se puede describir el electrón con cuatro parámetros, llamados números cuánticos del electrón. Estos números cuánticos son n , el número cuántico principal, que puede tomar valores enteros positivos 1, 2, 3, etc.; l , el número cuántico angular, que puede tomar valores enteros desde 0 hasta $(n-1)$; m , el número cuántico magnético, que toma valores enteros entre $-l$ y $+l$; y m_s , el número cuántico de espín, que tiene valores de $\pm 1/2$. Al hacer separación de variable sobre la ecuación (2.3) resulta,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r} \frac{d^2}{dr^2} r R_{nl}(r) + \left[V_c(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r) \quad (2.4)$$

La energía E_{nl} y la función $R_{nl}(r)$ son independiente de m y m_s porque el potencial es esféricamente simétrico e independiente del espín, su cálculo puede realizarse por el métodos numérico autoconsistentes.

El principio de exclusión de Pauli dice que dos electrones pertenecientes a un átomo no pueden tomar el mismo número cuántico o estado. Cada valor de n determina lo que se llama una capa o nivel electrónico, entonces debe haber sólo dos electrones en la primer capa (capa K) $n = 1$. De igual manera, hay ocho combinaciones para $n = 2$ (capa L), 18 para $n = 3$, etc. En general, hay $2n^2$ combinaciones posibles para cada n . Cada capa n se compone de n subcapas dadas por posible valores l , designándolas anteponiendo el número n a una letra minúscula que se corresponde con

Nivel de transición	n	l	j	Nivel de transición	n	l	j
K	1	s	1/2	N_1	4	s	1/2
L_1	2	s	1/2	N_2	4	p	1/2
L_2	2	p	1/2	N_3	4	p	3/2
L_3	2	p	3/2	N_4	4	d	3/2
M_1	3	s	1/2	N_5	4	d	5/2
M_2	3	p	1/2	N_6	4	f	5/2
M_3	3	p	3/2	N_7	4	f	7/2
M_4	3	d	3/2				
M_5	3	d	5/2				

Tabla 2.1: Nomenclatura de los niveles de transición de acuerdo a los números n , l y j . Se colocó la letra minúscula correspondiente al número cuántico l : s para $l = 0$, p para $l = 1$, d para $l = 2$ y f para $l = 3$.

l : s para $l = 0$, p para $l = 1$, d para $l = 2$ y f para $l = 3$. Cada subcapa nl tiene $2(2l + 1)$ estados disponibles dados por m y m_s y se designa su número de ocupación con superíndice a la derecha de nl . La configuración electrónica de los elementos presenta una clasificación periódica dada por las energías de los subniveles siguiendo una secuencia regular para la adición de electrones, con algunas excepciones, ésta es: $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p$, etc. Entonces para el elemento $Z = 25$, el manganeso (Mn), los electrones se ubican de la siguiente forma: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5$. Esta forma de escribir el arreglo de los electrones se denomina configuración electrónica y se suele abreviar las capas completas por la configuración del gas noble más cercano en la tabla periódica. Por lo tanto la configuración electrónica para el Mn es $[\text{Ar}]\ 4s^2\ 3d^5$. La estructura electrónica de los átomos separa a los electrones en dos grupos, los electrones internos y más ligados que forman parte de las capas cerradas y los electrones más externos y menos ligados llamados electrones de valencia que son los que se encuentran en las capas parcialmente llenas. Los electrones de valencia son los que le dan a los átomos las propiedades periódicas de los elementos y participan en la formación de los enlaces químicos a partir de sus distintos estados de oxidación. Los diferentes estados de oxidación de un átomo son determinados por el desbalance de carga causado por la remoción de los electrones más externos. Por ejemplo, el estado de oxidación 2 del Mn corresponde a la remoción de 2 electrones $4s$.

Existen interacciones que desplazan las energías de los niveles alterando su configuración fundamental. Una de las más importantes es el efecto producido por el acoplamiento magnético del espín con el momento angular orbital. Es por esto que es necesario incorporar un nuevo número cuántico j , que es el número cuántico de momento angular total, suma del momento angular orbital con el espín ($j = l \pm 1/2$). Combinado los números cuánticos se obtienen un nuevo conjunto de números cuánticos ($n\ l\ j\ m_j$), donde m_j puede tomar valores semienteros entre $-j$ y j . Estos nuevos números cuánticos describen lo que se llama los niveles de transición, que están dados solamente por los números n , l y j y su ocupación por el número m_j . En la tabla 2.1 se muestra la nomenclatura de los niveles de transición de acuerdo a los números n , l y j . Se observa que existe un único subnivel K , 3 subniveles L , 5 subniveles M y 7 N .

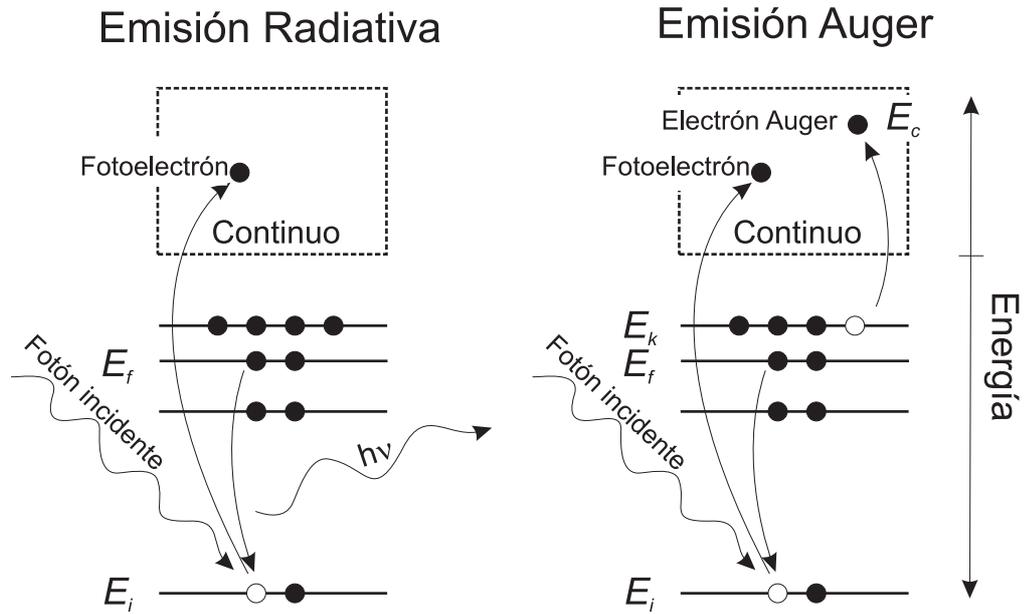


Figura 2.1: Esquema de ionización fotoeléctrica y desexcitación a través de emisión radiativa fluorescente y emisión Auger. Las líneas horizontales representan los niveles de energía, los puntos negros los electrones y los blancos las vacancias. Se desprecian los efectos de relajación, la energías involucradas corresponden a las energías de los niveles.

2.3. Espectro de rayos X

Cuando se irradia un material con fotones de rayos X, éstos interactúan con la materia y si cuentan con suficiente energía pueden producir ionizaciones en capas internas de los átomos. Los fotones deben tener energías superiores que las de ligadura de los electrones para arrancarlos y enviarlos al continuo. Los electrones arrancados se denominan fotoelectrones y la diferencia en energía entre el fotón incidente y la energía de ligadura se transfiere al fotoelectrón como energía cinética. Este proceso se denomina efecto fotoeléctrico. Luego del proceso de emisión fotoeléctrica el átomo se encuentra en un estado excitado con una vacancia interna. El átomo puede desexcitarse y retornar a su configuración original a través de varios procesos, de los cuales dos son los más dominantes (ver figura 2.1). El primero y más importante para elementos pesados es a través de una transición electrónica desde una capa externa con la posterior emisión de un fotón de rayos X que compensa el desbalance en energía. Es decir, la energía del fotón emitido $h\nu$ es

$$h\nu = E_f - E_i \tag{2.5}$$

donde E_i la energía del estado inicial (con una vacancia interna) y E_f es la del estado final del átomo (con una vacancia más externa). El otro proceso involucra una transición no radiativa donde el desbalance en energía de la transición electrónica es compensada por la energía cinética E_c de un electrón emitido desde una capa externa de energía de ligadura E_k . Este proceso se denomina Emisión Auger y el electrón expulsado en la transición se llama electrón Auger. Su energía cinética está dada por

$$E_c = E_f - E_i - E_k \tag{2.6}$$

Si se desprecian los efectos de relajación, las energías involucradas en las transiciones se pueden aproximar por las energías de los niveles electrónicos intervinientes en la emisión. La configuración electrónica depende del átomo excitado, es decir del número atómico o elemento de la tabla periódica. Por tal motivo cada átomo emite un espectro característico y puede ser identificado, al ser irradiado con rayos X, a partir de sus emisiones radiativas o no radiativas. Esto da lugar a dos técnicas espectroscópicas, la Espectroscopía de Emisión Auger si se analizan los electrones Auger y la Espectroscopía de Emisión de Rayos X (XES) si se analizan los fotones característicos emitidos. Esta tesis está relacionada con la emisión radiativa de un átomo, por lo que no se explicará en más detalle la emisión Auger.

En la emisión radiativa de rayos X, bajo ciertas circunstancias, se producen muchas transiciones en forma simultánea entre distintas capas y subcapas electrónicas y se emiten fotones de energías diferentes. El conjunto de fotones emitidos de una misma energía que se corresponde con una transición se denomina línea característica y el conjunto de líneas que involucra a todas las posibles transiciones se denomina el espectro de emisión característico de un elemento. Existe una serie de reglas de selección (reglas de selección dipolar) que establecen las transiciones permitidas que da lugar a las llamadas líneas de diagrama, pero en el espectro de emisión también pueden aparecer líneas menos intensas que no obedecen a estas reglas de selección. Estas líneas se las divide en líneas prohibidas, que siguen por ejemplo reglas de selección cuadrupolares, y líneas satélites, provenientes de procesos de doble ionización o referidas a efectos moleculares [6]. Las transiciones permitidas o líneas de diagrama están dadas por las reglas de selección dipolar eléctricas, que establecen:

$$\begin{aligned}\Delta n &\geq 1 \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= \pm 1 \text{ ó } 0\end{aligned}\tag{2.7}$$

Entonces si un electrón es removido de la capa K ($1s$) puede ser reemplazado por un electrón p de las capas L , M o N . Si es reemplazado por un electrón de la capa L_2 o L_3 emitirá un fotón de la línea $K\alpha$ y si es reemplazado por un electrón M_2 o M_3 el fotón será de la línea $K\beta$ [6, 9]. En la figura 2.2 se muestra el origen y el nombre de las líneas de diagrama más intensa. La caracterización de los elementos presentes en una muestra analizada por XES se realiza identificando las líneas de emisión de su espectro a partir de sus energías. Existen tablas donde se encuentra las energías de las líneas para cada átomo que ayudan para esta identificación. Una de las más completas para elementos con $3 \leq Z \leq 95$ es la de Bearden [10]. A modo ilustrativo, en la figura 2.3 se muestra un espectro de emisión de un filtro de recolección de polvo atmosférico donde se identifican los elementos presentes en el filtro para estudiar los contaminantes que se encuentran en el aire. Este espectro forma parte de un trabajo sobre contaminación ambiental realizado sobre la ciudad de Córdoba [8], fue obtenido con un espectrómetro convencional dispersivo de energía con una resolución suficiente para identificar las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ de cada elemento ¹ y realizar la caracterización.

2.3.1. Espectro de emisión $K\beta$ de alta resolución

La XES ha sido y es ampliamente usada para el análisis elemental de una muestra y para estudiar la estructura electrónica de los átomos. Pero los átomos en un material no se encuentran en forma aislada, están unidos entre si a través de los enlaces químicos dando lugar a compuestos.

¹Las línea $K\beta$ que no se observan se encuentran superpuestas a una línea $K\alpha$ de otro elemento.

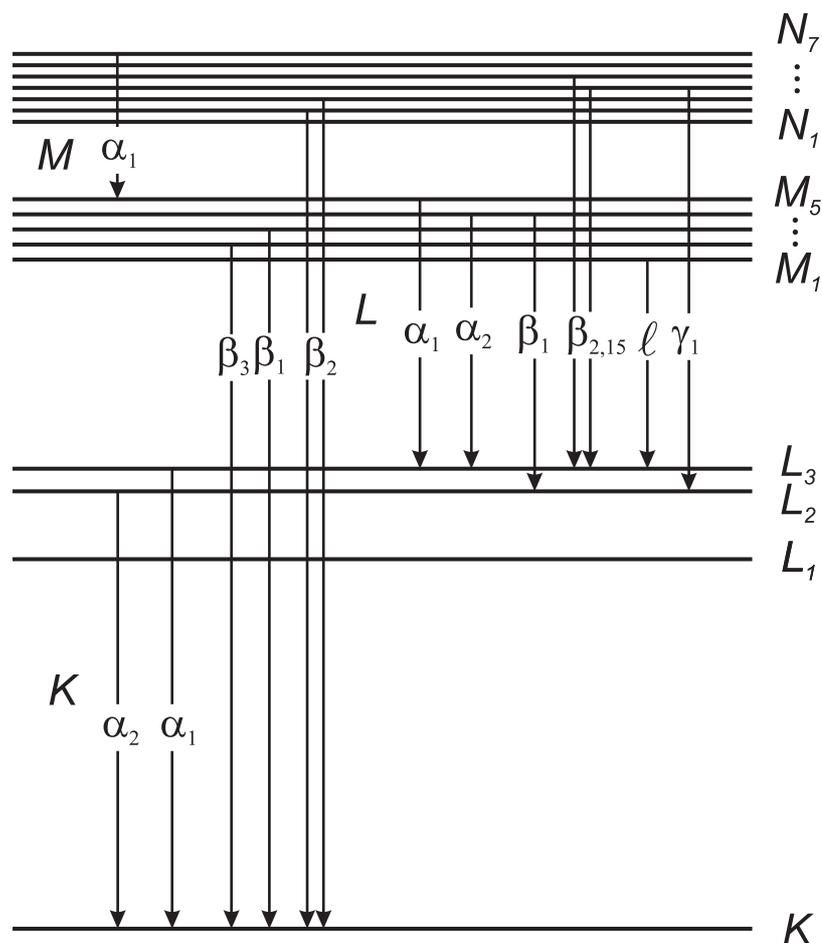


Figura 2.2: Diagrama de niveles de energías de un átomo y las transiciones electrónicas. A los costados de cada nivel (líneas horizontales) se ubica su nombre, las líneas verticales indican las transiciones o líneas de diagrama con sus respectivos nombres.

Entonces, surge la pregunta ¿es posible determinar efectos del entorno químico de los compuestos mediante XES? La respuesta es sí. El entorno químico produce mayoritariamente corrimientos en energía, variaciones en la intensidad relativa en las líneas de emisión y aparición de líneas satélites. Estos efectos tiene mucha influencia en las transiciones desde y cercanas a la banda de valencia y pueden ser observadas en la estructura del espectro de emisión [11–17]. Para observar esta estructura hay que ver que se esconde adentro de cada pico de la figura 2.3, es decir hay que agrandar al aumento de la lupa (la resolución en energías) con la que se observa el espectro de emisión. Los desarrollos técnicos en fuentes de rayos X de alta intensidad, como la radiación de sincrotrón, y los espectrómetros de rayos X de alta resolución, han permitido que la XES se convierta en una herramienta poderosa para estudiar el entorno químico y la estructura electrónica de materiales. Experimentos actuales, junto con cálculos teóricos, han contribuido a un mejor entendimiento de los procesos físicos envueltos en la emisión de rayos X y la relación con el entorno químico del átomo emisor [1]. En los metales de transición de la primera fila (Sc, Ti, V, Cr, Mn, etc) sus OAs de valencia son el $4s$ y el $3d$ que se encuentran muy próximos al orbital $3p$ de donde proviene la línea $K\beta$. Por lo tanto, el espectro $K\beta$ de alta resolución puede presentar información del entorno químico en compuestos de metales de transición de la primera fila.

El espectro de emisión $K\beta$ de alta resolución de estos metales de transición, que se muestra

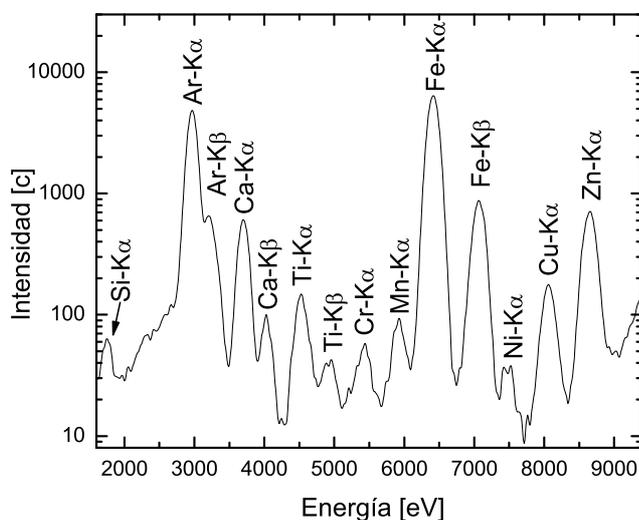


Figura 2.3: Espectro de emisión de rayos X de un filtro atmosférico [8]. Se identifica el origen de cada pico observado para la caracterización de los elementos presentes en el filtro. El pico de argón proviene de la ionización del aire atravesado por el haz que excita la muestra y no del filtro. La terminología $K\alpha$ y $K\beta$ corresponde al conjunto de líneas $K\alpha$ y $K\beta$ no pudiendo resolverse su estructura debido al acoplamiento espín-orbita.

en la figura 2.4 está compuesto por una línea principal $K\beta_{1,3}$ (línea de diagrama) y una serie de líneas satélites. Del lado de altas energías de la línea $K\beta_{1,3}$ se observa dos líneas satélites llamadas $K\beta''$ y $K\beta_5$, mientras que del lado de bajas energías se encuentra la línea $K\beta'$, $K\beta_x$ y un pico asimétrico correspondiente a una Emisión Auger Radiativa (RAE). Para comprender el origen de las líneas de alta energía es indispensable hacer uso de la Teoría de Orbitales Moleculares que explica como se forman los enlaces químicos. Mientras que las líneas $K\beta'$ y $K\beta_x$, los efectos de interacción de intercambio $3p3d$, transferencia de carga o la aparición de plasmones en el sólido son los responsables de su aparición. El pico principal y las estructuras satélites, pueden proveer información del estado de oxidación, coordinación, tipo de átomo ligando y la distancia de enlace metal-ligando, entre otras. [11–18].

2.4. Teoría de Orbitales Moleculares

En una molécula, el potencial que actúa sobre un electrón puede ser expresado como suma de los potenciales de los átomos constituyentes. En este modelo los electrones internos (capas cerradas) pueden ser considerados como orbitales atómicos (OA). Los electrones externos (electrones de valencia) pueden moverse alrededor de toda la molécula, interactuando con el potencial de ambos átomos. La Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) aborda la descripción de estos electrones externos. Se basa en suponer que del mismo modo como es posible describir un electrón en un átomo mediante una cierta función de onda $\phi(\vec{r})$ que representa su OA, también es posible describir un electrón en una molécula mediante otra función $\psi(\vec{r})$ llamada Orbital Molecular (OM). Estos orbitales son esencialmente policéntricos y no monocéntricos como ocurre en los átomos. Al

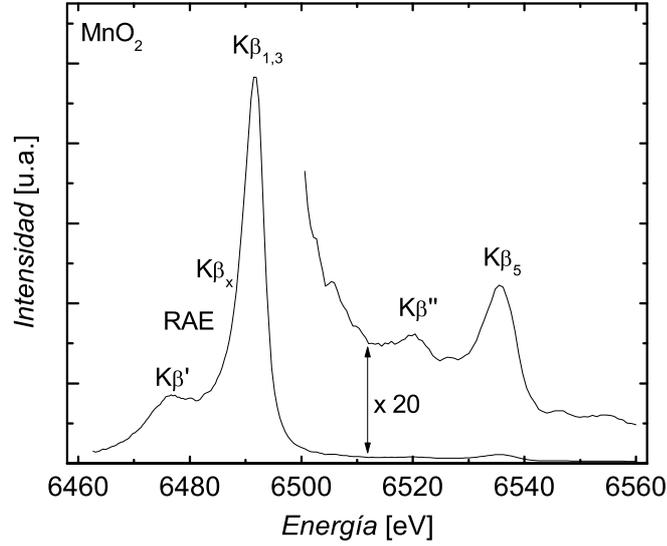


Figura 2.4: Espectro de emisión $K\beta$ de alta resolución correspondiente al compuesto MnO_2 medido en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón. Se indican las líneas observadas $K\beta'$, RAE, $K\beta_x$, $K\beta_{1,3}$, $K\beta''$ y $K\beta_5$.

igual que los orbitales atómicos, los orbitales moleculares cumplen con el principio de exclusión de Pauli. Además, cada electrón tiene asociado un espín con valores $\pm\frac{1}{2}$ y si la función de onda está normalizada $\int |\phi(\vec{r})|^2 d\nu = 1$, $|\phi(\vec{r})|^2 d\nu$ representa la probabilidad de encontrar el electrón en la posición \vec{r} dentro de un volumen $d\nu$.

Para lograr obtener la función de onda ψ es necesario resolver la ecuación de Schrödinger (2.1) para la molécula

$$\mathbf{H}\psi = E\psi, \quad (2.8)$$

donde E es el autovalor que corresponde a la energía del OM y \mathbf{H} es el hamiltoniano de un electrón en la molécula dado por

$$\mathbf{H}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}). \quad (2.9)$$

Esta ecuación es imposible de resolver de manera exacta, por lo tanto es necesario aplicar un método aproximado. La función de onda ψ para el l -ésimo OM se puede aproximar como una combinación lineal de n orbitales atómicos (CLOA).

$$\psi_l = \sum_{i=1}^n C_{il}\phi_i \quad (2.10)$$

donde C_{il} son los coeficientes y ϕ_i los orbitales atómicos de base. Para poder obtener una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger (2.8) se emplea el método variacional de Rayleigh-

Rits [19] y se obtiene la ecuación secular,

$$\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 + \cdots + (H_{1n} - ES_{1n})C_n &= 0 \\ (H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 + \cdots + (H_{2n} - ES_{2n})C_n &= 0 \\ &\vdots \\ (H_{n1} - ES_{n1})C_1 + (H_{n2} - ES_{n2})C_2 + \cdots + (H_{nn} - ES_{nn})C_n &= 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde los elementos H_{ij} y S_{ij} de la ecuación secular, llamados respectivamente integrales de resonancia y de superposición, están dados en términos de integrales de orbitales atómicos

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \int \phi_i \phi_j dv \\ H_{ij} &= \int \phi_i \mathbf{H} \phi_j dv \end{aligned} \quad (2.12)$$

o en notación de Dirac

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \langle \phi_i | \phi_j \rangle \\ H_{ij} &= \langle \phi_i | \mathbf{H} | \phi_j \rangle \end{aligned} \quad (2.13)$$

La ecuación secular se la puede escribir de manera matricial como

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) \mathbf{C} = 0 \quad (2.14)$$

y al resolverla obtenemos los autovalores E y los autovectores \mathbf{C} que corresponde a las energías de los electrones y a los coeficientes de la CLOA de la función de onda de los orbitales moleculares. Es útil analizar el resultado del cálculo de orbitales moleculares usando las poblaciones de Mulliken [20]. El número total de electrones N en la molécula puede ser escrito como

$$N = \sum_l \sum_i \sum_j f_l C_{il} C_{jl} S_{ij} \quad (2.15)$$

donde f_l es el número de ocupación del l -ésimo OM. Teniendo en cuenta que:

$$\langle \Psi_l | \Psi_l \rangle = \left\langle \sum_j C_{jl} \phi_j \left| \sum_i C_{il} \phi_i \right. \right\rangle = \sum_j \sum_i C_{il} C_{jl} \underbrace{\langle \phi_j | \phi_i \rangle}_{S_{ij}},$$

y que $\langle \Psi_l | \Psi_l \rangle = 1$ se define la población P_j^l del j -ésimo OA en el l -ésimo OM como

$$P_j^l = \sum_i C_{jl} C_{il} S_{ij} \quad (2.16)$$

y da una medida de cuanta es la participación del j -ésimo OA en el l -ésimo OM.

La teoría de orbitales moleculares brinda una herramienta útil para describir la configuración electrónica de los electrones más externos en una molécula y es muy utilizado para explicar sus propiedades físicas y químicas. Pero la determinación de los OMs y sus energías requieren de cálculos numéricos que deben incluir las funciones de los OAs intervinientes, la simetría de la molécula y consideraciones sobre el apantallamiento electrostático entre los OMs.

2.4.1. Método DV-X α

Si se quiere analizar los efectos de los orbitales moleculares y asignar un origen a las líneas en el espectro fluorescente es esencial la comparación de datos experimentales con cálculos teóricos basados en TOM. Los métodos más usados son: el método *ab initio* [21], el método de dispersión múltiple (MS-X α) [22] y el método variacional discreto DV-X α [3,4]. El método *ab initio* es muy usado para calcular el XES en moléculas simples de elementos livianos, mientras que el método MS-X α es más apropiado para espectroscopía de absorción de rayos X [23] (XAS). El método DV-X α ha sido aplicado exitosamente tanto para XAS como para XES [24,25] para estudiar las influencias en los parámetros espectrales debido al entorno químico. También es utilizado para cálculos de espectroscopía de foto-electrón (XPS) [26]. El método variacional DV-X α utiliza para el cálculo de los OM como funciones base de onda atómicas numéricas obtenidas a partir de cálculos autoconsistentes usando un código similar al introducido por Herman y Skillman [27] en lugar de funciones analíticas. Esto trae como consecuencia la posibilidad de obtener funciones de onda moleculares realistas con un número pequeño de funciones base. Otra principal característica que tiene este método es que los elementos de la matriz secular, que involucran integrales de multicentro, son calculados utilizando el método de integración DV [28]. Las integrales con el método DV son calculadas como suma pesada de los integrandos evaluados en puntos distribuidos de manera aleatoria. Estas dos características permiten determinar los orbitales moleculares de una manera sencilla y rápida sin consumir mucho tiempo de cálculo.

El proceso de emisión de rayos X corresponde a la transición electrónica entre dos estados ligados, con la posterior emisión de un fotón característico. Si se está interesado en las intensidades relativas de las líneas o en la forma espectral del proceso de emisión de rayos X, la intensidad correspondiente a la transición electrónica espontánea entre el i -ésimo OM (ψ_i) y j -ésimo OM (ψ_j) en la aproximación dipolar puede ser escrita como

$$I_{ij} \propto E_{ij}^3 D_{ij}^2 \quad (2.17)$$

donde E_{ij} es la energía de transición entre los OMs considerados. D_{ij} es el elemento de la matriz dipolar correspondiente a esta transición,

$$D_{ij} = \langle \psi_i | \vec{r} | \psi_j \rangle. \quad (2.18)$$

Se asume que por tratarse de un orbital interno, la vacancia en el orbital i puede ser aproximada por una vacancia en un OA ϕ_i . Por otro lado el OM ψ_j puede ser expresado como combinación lineal de orbitales atómicos. Usando esto, la intensidad de rayos X resulta

$$I_{ij} \propto E_{ij}^3 \left| \sum_k C_{jk} \langle \phi_k | \vec{r} | \phi_i \rangle \right|^2 \quad (2.19)$$

Los elementos de matriz D_{ij} obtenidos a partir de la expresión (2.19) no son fáciles de calcular porque involucran cálculos computacionales que demandan integrales multicéntricas que resultan tediosas y requieren gran capacidad de cálculo. Para evitar esto, usualmente se realiza la aproximación de un sólo centro despreciando todas las contribuciones de las transiciones interatómicas, llamadas *transiciones cruzadas*. En este caso, la ecuación (2.19) resulta

$$I_{ij} \propto E_{ij}^3 \left| \sum_k C_{jk} \langle \phi_k | \vec{r} | \phi_i \rangle \right|^2 \quad (2.20)$$

donde Σ' representa la sumatoria sobre los OAs correspondiente al átomo donde se produjo la vacancia. De esta manera se puede calcular los elementos de matriz dipolar como si se tratara de un átomo aislado. Esta aproximación no es muy buena porque, como se verá más adelante el espectro $K\beta$ de alta resolución las *transiciones cruzadas* son importantes, dando origen en particular a una línea satélite. Sin embargo, el método de integración DV permite evaluar fácilmente la integral multicentrada de la ecuación (2.19) y así el elemento de matriz dipolar puede ser calculado precisamente usando las funciones de onda de OM obtenidas numéricamente a partir del método DV- $X\alpha$. Esto significa que estos cálculos incluyen las contribuciones de las transiciones de los electrones de átomos vecinos hacia la vacancia interna del átomo central.

Para determinar las energías de transición, los métodos numéricos de evaluación de espectro emplean la diferencia de energías entre los niveles de la transición,

$$E_{ij} = E_j - E_i \quad (2.21)$$

siendo E_j y E_i la energía de los niveles del j -ésimo y i -ésimo OM involucrados en la transición. Por simplicidad, muchos modelos teóricos de cálculo de intensidades de emisión de rayos X utilizan la aproximación de orbital congelado, donde se utiliza el mismo potencial antes y después de la transición. En general se utiliza la configuración de estado base, donde todos los electrones se encuentran en el estado de menor energía del átomo neutro. Esta aproximación sin ningún tipo de vacancias no es muy buena para el cálculo de E_{ij} porque se desprecian los efectos de relajación de los orbitales debido al cambio en el apantallamiento por las vacancias producidas. Sin embargo, el método variacional DV- $X\alpha$ permite tenerlas en cuenta realizando los cálculos utilizando el concepto de estado de transición de Slater [29]. El concepto de estado de transición para rayos X consiste en incluir un estado intermedio entre el estado inicial con una vacancia interna en el i -ésimo OM y el estado final luego de la transición con una vacancia en el j -ésimo OM. Esto se logra removiendo medio electrón en el nivel inicial y colocándolo en el nivel final, lo que mejora considerablemente las determinaciones de las energías de transición porque de esta forma se incluye los efectos de relajación. Incluso, las intensidades de transición calculadas usando funciones de onda en estado de transición son más parecidas que las calculadas en el estado base [30].

Los cálculos DV- $X\alpha$ respectivos a una molécula usualmente no son muy complicados debido a que es posible determinar numéricamente la estructura electrónica de toda la molécula. Sin embargo, para sólidos es difícil calcular la estructura electrónica de tamaño infinito sin usar ningún tipo de aproximación, especialmente en la condición de una vacancia electrónica interna. Para resolver este tipo de problema, es apropiado usar el modelo de *cluster* molecular, en donde se aproxima el sólido con una vacancia en uno de sus átomos con un conjunto pequeño de átomos centrado en la vacancia y respetando la simetría local [4]. Existen algunas dificultades en saber donde cortar precisamente el *cluster* para un sólido infinito y cómo definir su contorno con su correspondiente carga eléctrica. Para resolver esto, se debe tener en cuenta que:

- Si se quiere el espectro de rayos X de un catión en el sólido, es suficiente considerar un *cluster* construido por el catión en el centro y los aniones primeros vecinos.
- Si se quiere un espectro de rayos X de un anión en un sólido, se tiene que considerar un *cluster* de construido colocando el anión en el centro, sus primeros vecino cationes y los segundos vecinos aniones.
- La carga neta del *cluster* debe ser igual a la suma de la carga formal de cada átomo que componen el *cluster*.

- Los enlaces correspondiente a la frontera del *cluster* deben dejarse libres y no es necesario ligarlos con átomos de hidrógeno o algún otro tipo de átomo.

Con estas consideraciones se puede aproximar un sólido por un pequeño *cluster* molecular.

2.5. Origen de las líneas satélites

El espectro $K\beta$ de alta resolución en metales de transición de la primera serie tiene una serie de líneas satélites que pueden ser usadas para caracterizar el entorno químico como se presentó en la sección 2.3.1. Esta información se encuentra en los parámetros espectrales de las líneas, como lo son su intensidad, energía y forma. Por tal motivo es fundamental conocer su origen para comprender los cambios que se producen al estar los átomos inmerso en un sólido. En esta sección se abordará en detalle el origen de cada línea que se observa en el espectro $K\beta$ de la figura 2.4.

2.5.1. Línea $K\beta''$ y $K\beta_5$

En átomos aislados o donde los orbitales $3d$ no formen enlace, la línea $K\beta_5$ es una transición puramente cuadrupolar (dipolar prohibida) $M_{4,5} \rightarrow K$ y la línea $K\beta''$ no aparece. Pero cuando el orbital $3d$ está formando enlaces, el origen de estas líneas deben ser explicada usando la TOM y por lo mencionado en la sección 2.4.1, es conveniente el uso del programa DV- $X\alpha$ para calcular los OM. Aquí se muestran cálculos teóricos con el programa DV- $X\alpha$ realizados para una publicación en una revista internacional [31] en el marco de esta tesis mostrado en el capítulo 5. Corresponden a los compuestos CrO_3 y CrO_2 y sirven como ejemplo de compuestos de metales de transición de la primera serie que tienen simetría tetraédrica (T_d) y octaédrica (O_h) respectivamente. Cabe agregar que todos los compuestos de metales de transición estudiados en esta tesis tienen simetría T_d o O_h con a lo sumo alguna distorsión. De acuerdo al modelo de *cluster* molecular, se usó para el CrO_3 el *cluster* CrO_4^{2-} , con cuatro aniones O^{2-} en simetría tetraédrica equidistantes a un catión de Cr^{6+} ubicado en el centro; y para el CrO_2 y el *cluster* CrO_6^{8-} , con seis aniones O^{2-} en simetría octaédrica equidistantes a un catión de Cr^{4+} central. El programa realiza el cálculo de los OM usando como datos los *cluster*, las coordenadas y la carga de cada átomo en el *cluster* y nos da como resultado todos los OM y sus poblaciones de OAs de acuerdo a la ecuación (2.16). Con esta información se puede armar un diagrama de energías de OM para cada *cluster*, que se muestra en las figuras 2.5 y 2.6. En ambas figuras la notación de los OM tiene información de la simetría del orbital siguiendo la teoría de grupo puntuales [32], siendo propia para cada geometría. La degeneración de los OM proviene de la simetría que poseen los *cluster*. Se puede observar el origen de cada orbital en términos de los OAs de los átomos aislados y su ocupación electrónica. es importante notar como los OM más internos tienen energías similares a los OAs, mientras que los externos la energía es inferior siendo más estables la molécula que los átomos aislados.

Otra cosa más que permite calcular el programa DV- $X\alpha$ son las probabilidades de transición (intensidad) entre dos niveles de acuerdo a la expresión (2.17). Esto es muy útil porque permite rotular las líneas satélites del espectro $K\beta$ comparando sus energías e intensidades con un espectro experimental, identificando el OM de donde provienen. Se calcularon las probabilidades y energías de las transiciones usando el concepto de estado de transición explicado en la sección anterior. Los resultados se muestran en las figuras 2.7 y 2.8 junto con los respectivos espectros experimentales $K\beta$ medidos con un espectrómetro de alta resolución ².

²Los detalles experimentales serán expuestos en el capítulo 5.

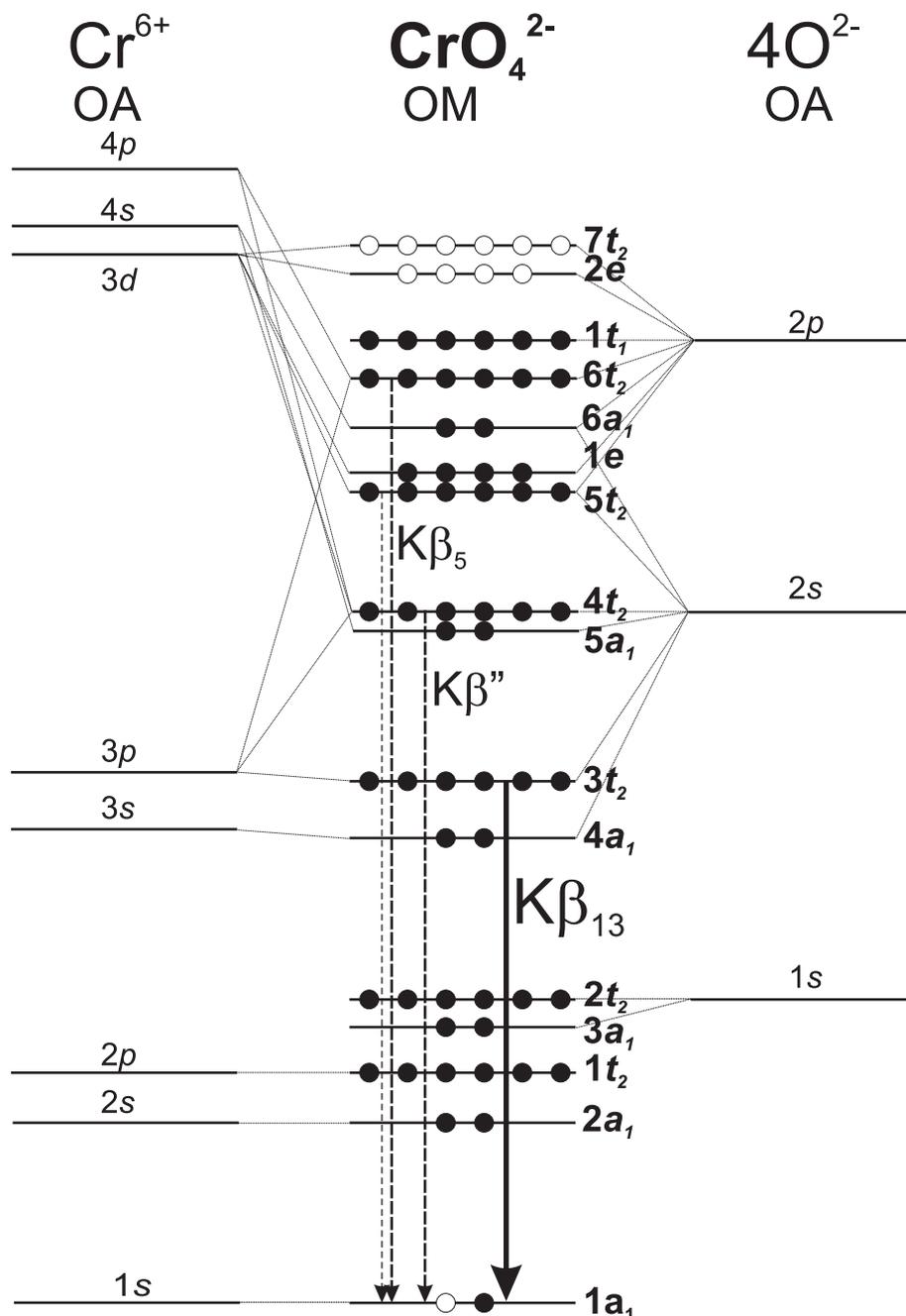


Figura 2.5: Diagrama de orbitales moleculares (OM) para el CrO_3 calculado con el programa DV- $X\alpha$ usando el modelo de *cluster* molecular CrO_4^{2-} con simetría tetraédrica. Se muestra la composición de los OM en términos de los OAs. La notación de los OM tiene información de la simetría del orbital siguiendo la teoría de grupo puntual. Los niveles de energía atómicos fueron sacados de las tablas de Bearden y Burr [33]. La ocupación de cada OM es indicada por puntos negros (●) y las vacancias por puntos blancos (○). La escala en energía fue distorsionada para hacer más visibles los orbitales más externos. Se muestran las transiciones del espectro $K\beta$ que se pueden explicar con TOM. La intensidad de la flecha es indicativa de la intensidad de la línea. Este diagrama es extendible a cualquier compuesto tetraédrico de un metal de transición de la primera serie.

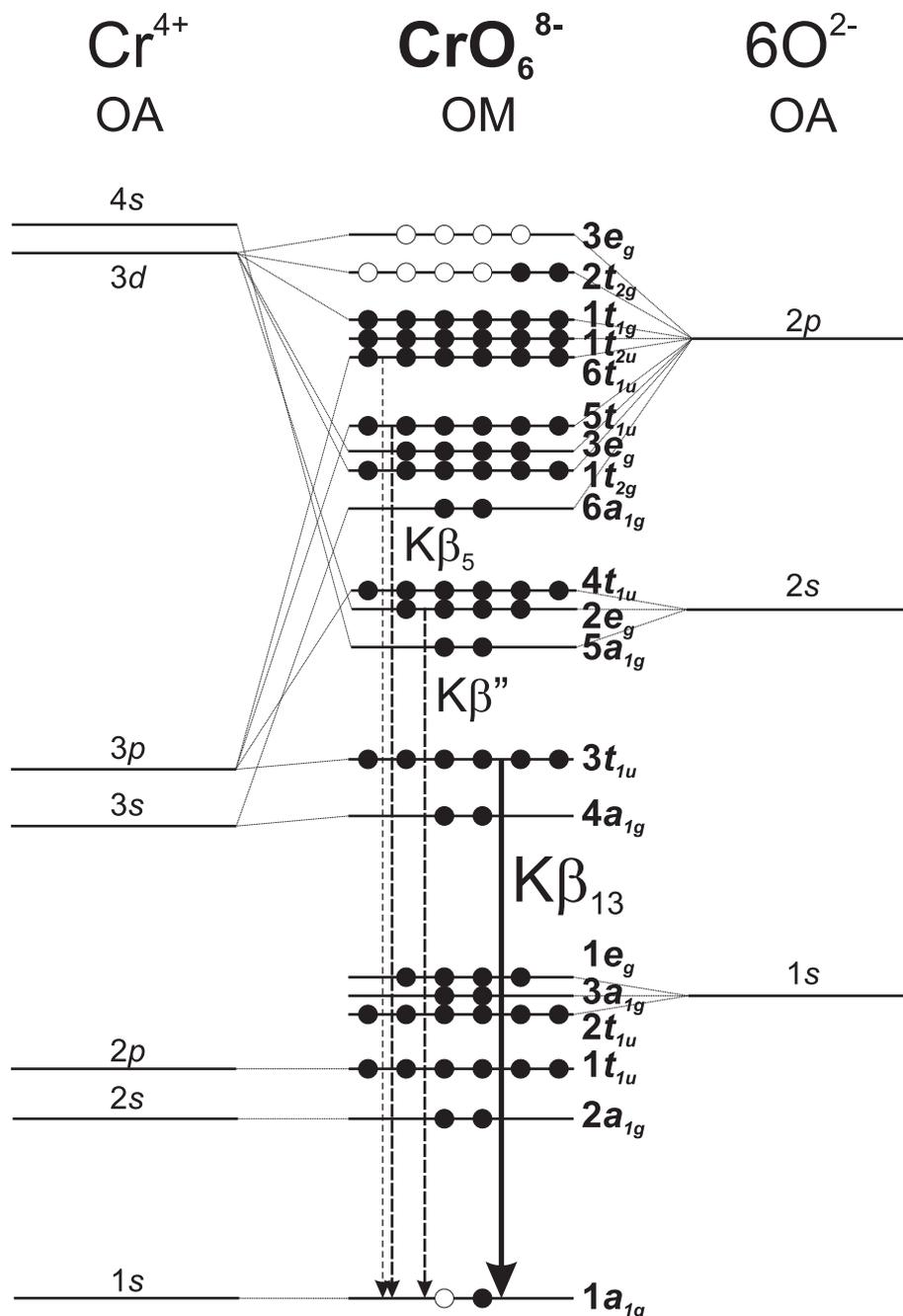


Figura 2.6: Diagrama de orbitales moleculares (OM) para el CrO_2 calculado con el programa DV-X α usando el modelo de *cluster* molecular CrO_6^{8-} con simetría octaédrica. Se muestran la composición de los OM en términos de los OAs. La notación de los OM tiene información de la simetría del orbital siguiendo la teoría de grupo puntual. Los niveles de energía atómicos fueron sacados de las tablas de Bearden y Burr [33]. La ocupación de cada OM es indicada por puntos negros (●) y las vacancias por puntos blancos (○). La escala en energía fue distorsionada para hacer más visibles los orbitales más externos. Se muestran las transiciones del espectro $K\beta$ que se pueden explicar con TOM. La intensidad de la flecha es indicativa de la intensidad de la línea. Este diagrama es extendible a cualquier compuesto octaédrico de un metal de transición de la primera serie.

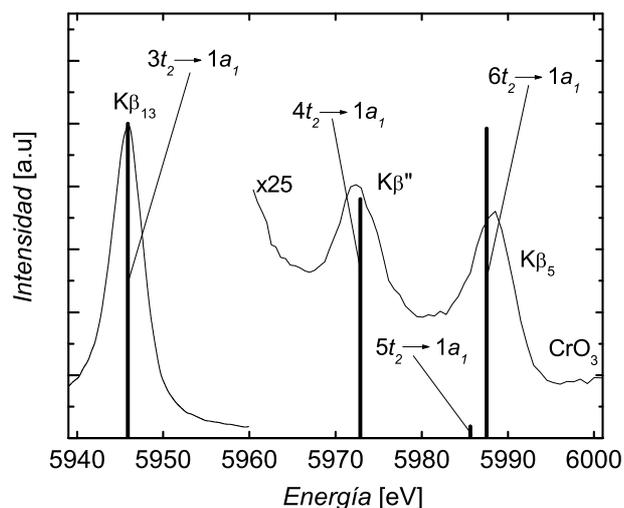


Figura 2.7: Espectro de emisión Cr-K β de CrO₃. (—): datos experimentales. Las líneas verticales indican las líneas de emisión teóricas predichas por el método DV-X α . Estas líneas fueron corridas para hacer coincidir en energía el pico K β _{1,3}. Los OM correspondientes a cada transición se indican para cada línea.

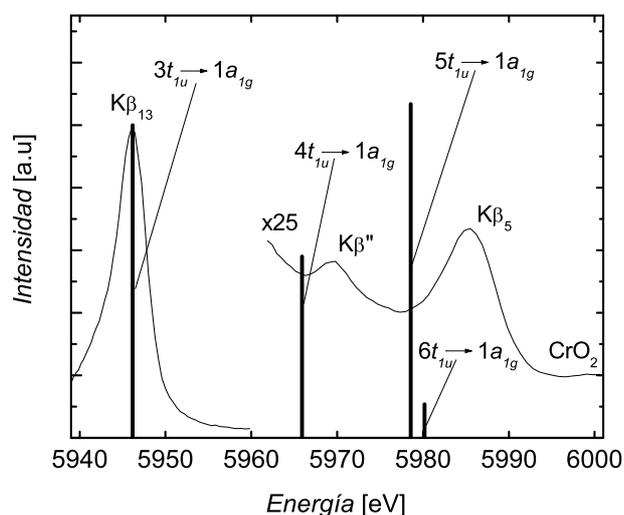


Figura 2.8: Espectro de emisión Cr-K β de CrO₂. (—): datos experimentales. Las líneas verticales indican las líneas de emisión teóricas predichas por el método DV-X α . Estas líneas fueron corridas para hacer coincidir en energía el pico K β _{1,3}. Los OM correspondientes a cada transición se indican para cada línea.

Usando las figuras 2.7 y 2.8 es posible completar el diagrama de niveles de energías indicando de donde provienen las líneas del espectro K β . Entonces se puede decir que, para coordinaciones tetraédricas, la línea principal K β _{1,3} corresponde la transición $3t_2 \rightarrow 1a_1$ que equivale a la línea de diagrama $M_{2,3} \rightarrow K$ del átomo central. Las transiciones $6t_2 \rightarrow 1a_1$ y la menos intensa $5t_2 \rightarrow 1a_1$ son las contribuciones más importantes al pico K β ₅, mientras que la línea K β '' corresponde a la

Compuestos	OM	Población del OA (%)				
		Cr-3p	Cr-4p	Cr-3d	O-2s	O-2p
CrO ₂	3t _{1u}	96,4	2,5		0,7	0,4
	4t _{1u}	1,7	-0,3		98,0	0,6
	5t _{1u}	2,0	-1,1		0,0	99,1
	6t _{1u}	0,4	-0,5		0,5	99,6
CrO ₃	3t ₂	97,9	0,1	0,0	1,0	1,0
	4t ₂	1,1	1,5	3,2	93,7	0,5
	5t ₂	0,1	-0,2	33,6	2,5	64,0
	6t ₂	0,5	5,4	0,1	0,5	93,5

Tabla 2.2: Contribuciones de los orbitales atómicos en los orbitales moleculares del *cluster* octaédrico CrO₆⁸⁻ para CrO₂ y *cluster* tetraédrico CrO₄²⁻ para CrO₃. Se muestran los OMs que participan en las transiciones del espectro Kβ.

transición 4t₂ → 1a₁. Por otro lado, para la coordinación octaédrica, la línea Kβ_{1,3} proviene de la transición 3t_{1u} → 1a_{1g} y equivale, al igual que en el caso tetraédrico, a la transición M_{2,3} → K del átomo central. La línea Kβ₅ tiene una fuerte contribución de la transición 5t_{1u} → 1a_{1g} y en menor medida de la 6t_{1u} → 1a_{1g}. La línea Kβ'' se origina a partir de la transición 4t_{1u} → 1a_{1g}. De acuerdo a los cálculos teóricos de poblaciones de orbitales moleculares, en la tabla 2.2 se observa que los OAs que más contribuyen en los OMs que originan la transición Kβ₅, son el 2p del oxígeno y en 3d del átomo metálico para la simetría T_d, mientras que para simetría O_h la principal contribución es solamente del nivel 2p del oxígeno. En ambos casos, la línea Kβ'' se origina de transiciones desde orbitales moleculares principalmente poblados por orbitales 2s del ligando. Esta transición comúnmente es considerada como una transición interatómica entre el ligando y el átomo central. Por este motivo, su energía relativa a la Kβ₅ es aproximadamente igual a la diferencia en energía de los niveles 2s y 2p del ligando (ver figuras 2.5 y 2.6). Usando esto es posible identificar el átomo ligando viendo la diferencia entre ambas líneas [12]. Por ejemplo, ~ 10 eV para N, ~ 15 eV para O, ~ 20 eV para F, etc. Además, por tratarse de una transición cruzada su intensidad está relacionada con el número de átomos ligandos y con la distancia de enlace al átomo central [12].

Se observa en la tabla 2.2 que el pico Kβ₅ proviene de transiciones desde OMs que tienen poblaciones 3d y/o 4p del metal y 2p del ligando que son las más externas. Entonces, el pico Kβ₅ involucra transiciones desde la banda de valencia que son químicamente sensibles y pueden ser usadas para determinar el estado de oxidación.

2.5.2. Línea Kβ'

El origen de la línea Kβ' (ver figura 2.4) no puede ser explicada usando TOM, en su lugar existen diversos modelos que explican su origen. Uno de los más simples es el de Tsutsumi *et al.* [17] el cual se basa en la interacción de intercambio entre los electrones del nivel incompleto 3d de metal de transición y la vacancia o hueco que se genera en el nivel 3p luego una transición radiativa Kβ. Los electrones 3d tienen un espín total S y la vacancia un espín 1/2, si se suman los espines da origen a dos estados electrónicos con espín total efectivo S + 1/2 y S - 1/2 de acuerdo a la orientación relativa del espín del hueco respecto a S. Esto produce un desdoblamiento de la

línea $K\beta_{1,3}$ que hace aparecer la línea $K\beta'$. La línea $K\beta_{1,3}$ es emitida por el estado con espín $S - \frac{1}{2}$ y $K\beta'$ por $S + \frac{1}{2}$. Entonces, la diferencia en energía las líneas $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$ se corresponde con la diferencia de energía de intercambio $S + \frac{1}{2}$ y $S - \frac{1}{2}$. La energía de interacción de intercambio E_I de un estado que tiene un espín total $\vec{S} + \vec{s}$ está dada por:

$$E_I(\vec{S} + \vec{s}) = -\frac{1}{2}J \left(1 + \vec{S} \cdot \vec{s}\right) \quad (2.22)$$

donde J es la integral de intercambio que depende de parámetros atómicos, \vec{S} es el vector de espín $3d$ y \vec{s} es el espín del hueco $3p$. Teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} 2\vec{S} \cdot \vec{s} &= (\vec{S} + \vec{s})^2 - \vec{S}^2 - \vec{s}^2 \\ \vec{S}^2 &= S(S+1) \\ \vec{s}^2 &= s(s+1) \\ (\vec{S} + \vec{s})^2 &= (S \pm s)(S \pm s + 1) \end{aligned}$$

se puede calcular la diferencia de energía de intercambio de entre los estados $S - \frac{1}{2}$ y $S + \frac{1}{2}$ que se corresponde con la diferencia en energía entre la línea $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$ ($\Delta E'$). Esto es

$$\Delta E' = J \left[\left(S + \frac{1}{2}\right)\left(S + \frac{1}{2} + 1\right) - \left(S - \frac{1}{2}\right)\left(S - \frac{1}{2} + 1\right) \right] = J(2S + 1) \quad (2.23)$$

También se puede estimar la la intensidad relativa I'/I de la línea $K\beta'$ respecto a la $K\beta_{1,3}$ por la razón de multiplicidad de cada estado,

$$\frac{I'}{I} = \frac{2\left(S - \frac{1}{2}\right) + 1}{2\left(S + \frac{1}{2}\right) + 1} = \frac{S}{S + 1} \quad (2.24)$$

Existe otro modelo para explicar el origen de la línea $K\beta'$ a partir de las oscilación de plasmones en sólidos [34]. Los plasmones son las cuasipartículas asociadas a la cuantización de las oscilaciones de plasma (vibraciones de la densidad de electrones). Se basa en que parte de la energía de la línea $K\beta_{1,3}$ es absorbida por un electrón $3d$ dando lugar a la línea satélite $K\beta'$. Es decir, durante el proceso de emisión de rayos X, un electrón de la transición excita un plasmón de la banda de valencia. La energía de la transición correspondiente a la línea $K\beta_{1,3}$ está compartida entre un plasmón y el fotón emitido que tendrá una energía menor o igual a la energía de plasmón ($\hbar\omega_p$) agotada en la excitación, dando lugar a la línea satélite $K\beta'$:

$$\hbar\omega_p = 28,8 \left[\frac{n_e \sigma}{W} \right]^{1/2} eV \quad (2.25)$$

donde n_e es el número de electrones involucrados en la oscilación de plasmones (generalmente 1), σ es la gravedad específica y W es el peso molecular. Estos dos modelos son muy simples y sólo explica cualitativamente el origen de la línea $K\beta'$. Con el objetivo de mejorar la descripción del espectro $K\beta$ en compuestos de Mn, Peng *et al.* [11] desarrollaron el modelo de multiplete de campo ligando que tiene en cuenta el acoplamiento efectivo de intercambio junto con todos los posibles acoplamientos del momento angular. Realizaron cálculos para el proceso de fluorescencia $K\beta$ del Mn^{2+} donde tienen en cuenta la simetría total para los estados intermedios³, llamados 5S y 7S que

³Aquí se emplea la notación original del trabajo de Peng *et al.* [11] y corresponde a la notación espectroscópica ver referencia [7].

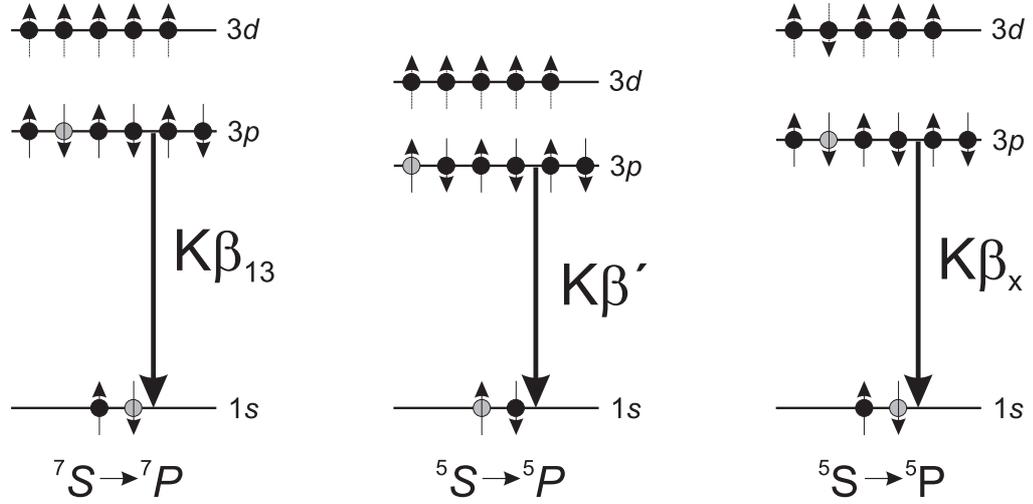


Figura 2.9: Origen de las líneas $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$ en función de la interacción de intercambio $3p3d$. La ocupación electrónica de los niveles está indicada con un punto negro (\bullet) indicando su espín. Los puntos grises (\bullet) representan los electrones involucrados en la transición $K\beta$.

proviene del acoplamiento de un electrón $1s$ y con los 5 electrones desapareados $3d$, mostrado en la figura 2.9. De las reglas de selección dipolar los estados finales deben tener simetrías 5P y 7P . Esto resulta de las dos posibles orientaciones del hueco $3p$ respecto a la capa de espines $3d$ luego de una transición $K\beta$. Para el caso de espín del hueco hacia abajo $3p$, el espín neto $3p$ se acopla con los 5 espines hacia arriba $3d$ y da lugar al término de menor energía de ligadura 7P (mayor energía fluorescente $K\beta_{1,3}$), mientras que el caso de espín hacia arriba da lugar al 5P ($K\beta'$). La diferencia en energía entre los términos 5P y 7P es debido al acoplamiento de intercambio $3p3d$. Existe un término adicional del lado de bajas energías a la $K\beta_{1,3}$ que tiene simetrías 5P y que tiene en cuenta el acoplamiento del espín hacia abajo del hueco $3p$ acoplado con 4 espines hacia arriba y uno hacia abajo $3d$. Este término da origen a la línea $K\beta_x$ (ver figura 2.4). El modelo de multiplete atómico de campo ligando, además de los efectos de interacción de intercambio tiene en cuenta desdoblamientos adicionales debidos al campo cristalino, al acoplamiento espín-órbita y a distorsiones Jahn-Teller [32].

Por otro lado, Kawai *et al.* [35] explica el espectro $K\beta$ en término de la transferencia de carga haciendo analogía con espectros XPS. Plantea que en compuestos de Ni, la función de onda total electrónica $|\Phi_c\rangle$ de un hueco en una capa interna (c) se puede expandir en término de la función de onda en estado base $|3d^8\rangle$ y las configuraciones excitadas con transferencia de un electrón del ligando al Ni $|3d^9L\rangle$ y con la transferencia de dos electrones $|3d^{10}L^2\rangle$:

$$|\Phi_c\rangle = C_1 |c3d^8\rangle + C_2 |c3d^9L\rangle + C_3 |c3d^{10}L^2\rangle \quad (2.26)$$

donde L denota una combinación lineal de los orbitales de valencia del ligando y el subíndice indica una vacancia. El espectro XPS $2p$ de muchos compuestos exhibe tres picos que son asignados a los estados $|2p3d^8\rangle$, $|2p3d^9L\rangle$ y $|2p3d^{10}L^2\rangle$. Entonces, si $c = 2p$ las intensidades relativas de las tres líneas XPS $2p$ son proporcionales a $|C_1|^2$, $|C_2|^2$ y $|C_3|^2$. Si se asume que los electrones de valencia perciben de manera similar un hueco en una capa interna $1s$, $2p$ y $3p$, entonces $|C_i|^2$ de un hueco $1s$ y $3p$ puede ser estimado del espectro XPS $2p$. Por otro lado, si se considera que no existe transferencia de carga en una transición fluorescente, podemos separar el espectro $K\beta$ (I) en tres componentes que pueden ser calculadas por el modelo de multipletes atómicos y combinarlas

de acuerdo a las intensidades relativas del espectro XPS $2p$, es decir:

$$I(\underline{1s}3d^8 \rightarrow \underline{3p}3d^8) : I(\underline{1s}3d^9 \underline{L} \rightarrow \underline{1s}3d^9 \underline{L}) : I(\underline{1s}3d^{10} \underline{L}^2 \rightarrow \underline{1s}3d^{10} \underline{L}^2) = |C_1|^2 : |C_2|^2 : |C_3|^2 \quad (2.27)$$

y de esta forma predecir el espectro $K\beta$. Kawai *et al.* [35] establece que el espectro $K\beta$ debe ser calculado de esta manera en semiconductores de transferencia de carga (usualmente compuestos de metales de transición con $Z \geq 25$), mientras que para aisladores de tipo Mott-Hubbard (usualmente compuestos de metales de transición con $Z \geq 25$) la teoría de multiplete atómico es válida. Esto se debe a que para semiconductores de tipo transferencia de carga, la diferencia en energía entre los orbitales $3d$ y p del átomo ligando es pequeña (el orbital $3d$ es apenas un poco mayor en energía que el orbital p del ligando) y los electrones p del ligando son fuertemente atraídos por los huecos $3d$. Cuando se crea una vacancia en una capa interna por fotoionización, los orbitales $3d$ son empujados hacia abajo por el potencial del hueco interno y, en el momento de cruzamiento de niveles, electrones p del ligando son transferido a los orbitales desocupados $3d$ con probabilidad $|C_i|^2$. Por otro lado, para aisladores de tipo Mott-Hubbard, la diferencia en energía entre los orbitales $3d$ y p del ligando es grande siendo pequeña la atracción coulombiana entre los niveles. Entonces en el momento de la fotoionización, los electrones p del ligando son difícil de transferir al orbital $3d$ y sólo es necesario la teoría multiplete para describir las características espectrales

De Groot *et al.* [36] mejoró el modelo teórico permitiendo una mezcla entre las dos configuraciones de estados finales e iniciales, lo que causa una mezcla de multipletes inducidos en los estados finales. Estos cálculos de multipletes con transferencia de carga mejoran sustancialmente la descripción de la forma espectral, sobre todo la intensidad $K\beta'$. Sin embargo, aún existen discrepancias en la descripción del hombro del pico principal ($K\beta_x$) y su descripción es compleja escapándose del objetivo de la tesis.

2.5.3. Línea RAE

Al principio de este capítulo se mencionó que luego de una ionización, la vacancia generada es llenada mediante una transición electrónica con la posterior emisión de un fotón característico o un electron Auger. Pero también puede ocurrir que se den los dos procesos en forma simultánea, dando origen a la Emisión Auger Radiativa (RAE). El efecto Auger radiativo es un proceso competitivo con las emisión de las líneas espectrales de diagrama, en donde un hueco en una capa interna es llenado por la transición de un electrón desde un nivel más externo, resultando en la emisión de un fotón y con la emisión simultánea de otro electrón externo a un nivel no ocupado o al continuo [37, 38]. Como consecuencia, el fotón emitido comparte su energía con el electrón excitado. El proceso RAE no debe depender de la partícula incidente debido a que es un proceso de desexcitación de una vacancia. La notación de emisión RAE que representa a la transición $M_i \rightarrow K$ donde la energía de relajación se comparte entre un fotón de energía $h\nu$ y un electrón Auger eyectado desde la capa M_j con una energía cinética E_c es KM_iM_j . Aplicando la ley de conservación de la energía se cumple que:

$$h\nu = E(K) - E(M_i) - E(M_j) - E_c \quad (2.28)$$

Si $i = 2, 3$ y $j = 4, 5$ ($KM_{2,3}M_{4,5}$) corresponde a una transición $M_{2,3} \rightarrow K$ asociada a la línea $K\beta_{1,3}$, con la emisión de un electrón $M_{4,5}$:

$$h\nu = E(K\beta_{1,3}) - E(M_{4,5}) - E_c \quad (2.29)$$

de acuerdo a Bearden y Burr [33] $E(M_{4,5}) = (3, 3 \pm 0, 5)$ eV para Mn y para otros metales de transición es del mismo orden de magnitud. Debido a que el fotón comparte su energía con un

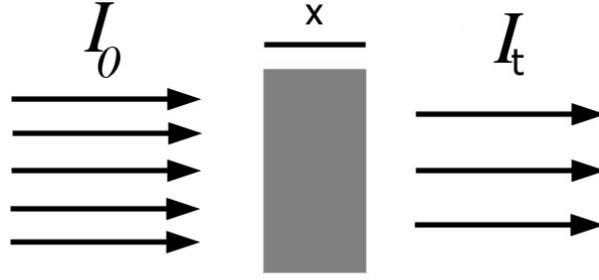


Figura 2.10: Absorción de rayos X en una muestra paralela de espesor x . I_0 representa la intensidad del haz incidente y I_t la del haz transmitido.

electrón que es eyectado al continuo la forma funcional de este pico debe ser asimétrico hacia el lado de bajas energías. La línea $KM_{2,3}M_{4,5}$ está relacionada con los electrones de valencia $3d$ que son los más afectados en un átomo por el entorno químico. Entonces, esta línea debe presentar cambios que posibiliten la caracterización de compuestos. La dependencia de esta línea con el entorno químico se presentan en el capítulo 6.

2.6. Espectroscopía de Absorción de Rayos X

La Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS) es una técnica convencional muy aplicada en numerosos problemas de caracterización de materiales. XAS fue desarrollada a principios de 1970 por Sayers *et al.* [39] y es empleada comúnmente en un gran número de facilidades de radiación de Sincrotrón. XAS se basa en medir el coeficiente de absorción (μ) en función de la energía.

2.6.1. Coeficiente de Absorción de Rayos X

Si inciden en una muestra paralela un haz de fotones monocromáticos con intensidad I_0 como se muestra en la figura 2.10, el número de fotones transmitidos I_t decrece exponencialmente con el espesor de la muestra (x) y con el coeficiente de absorción de la misma (μ),

$$I_t = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.30)$$

El coeficiente μ tiene en cuenta todas las interacciones posibles del haz de rayos X con la materia, caracterizadas por su sección eficaz,

$$\mu = \sigma_{tot} \rho \frac{N_A}{A} \quad (2.31)$$

donde ρ es la densidad del material, N_A es el número de Avogadro, A es la masa atómica del elemento y σ_{tot} es la sección eficaz total dada por:

$$\sigma_{tot} = \tau + \sigma_{coh} + \sigma_{inc} \quad (2.32)$$

donde τ es la sección eficaz fotoeléctrica, proceso donde el fotón desaparece y entrega toda su energía a un electrón ligado que es eyectado del átomo (ver sección 2.3); σ_{coh} es la sección eficaz coherente, proceso donde un fotón interactúa con los electrones ligados al átomo siendo dispersado

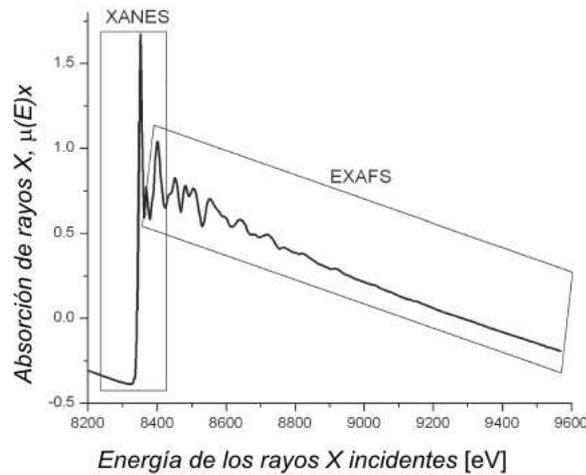


Figura 2.11: Espectro de absorción de rayos X K del Ni para el NiO. Se muestran las regiones XANES y EXAFS.

pero sin cambiar su energía; y σ_{inc} es la sección eficaz incoherente o sección eficaz Compton donde un fotón interactúa con un electron libre en reposo entregando parte de su energía y momento a éste. Para con energías entre 300 eV y 100 keV el efecto fotoeléctrico es el más dominante. En este rango, μ presenta un comportamiento monotonamente decreciente con la energía para un elemento dado con crecimientos abruptos en forma de saltos, llamados bordes de absorción. Los saltos se producen cuando la energía de los rayos X es igual a la energía requerida para excitar un electrón de las distintas capas electrónicas a un orbital desocupado. La estructura de niveles de energía de un átomo es propia de su número atómico por lo tanto, cada elemento tiene su propio conjunto de bordes de absorción identificados por la capa ionizada (K , L , M , etc.). Si el átomo irradiado está aislado, como se dijo anteriormente el coeficiente de absorción decrece monótonamente con la energía entre borde y borde. Pero en otras situaciones, formando un sólido o una molécula, el borde de absorción presenta una estructura compleja con oscilaciones que empiezan en el borde y terminan miles eV después. Esta estructura mostrada en el espectro de absorción es lo que utiliza la técnica XAS para caracterizar el entorno del átomo irradiado.

2.6.2. Espectro de absorción de rayos X

El espectro de absorción de rayos X ($\mu(E)$), mostrado en la figura 2.11, se lo puede dividir en dos regiones, la region de estructura de absorción de rayos X cercana al borde (XANES), comprendida entre aproximadamente 50 eV antes y 200 eV después del borde; y estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS), que va desde donde termina la región XANES (este límite no es muy preciso) hasta algunos miles eV después del borde.

La región EXAFS abarca las oscilaciones del espectro de absorción. Estas oscilaciones, cuando son interpretadas correctamente, contienen información detallada de la estructura local donde se encuentra el átomo, como la distancia de enlace a sus vecinos y su coordinación. Para extraer las oscilaciones se define las función $\chi(E)$,

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (2.33)$$

donde $\mu_0(E)$ es el espectro de absorción del átomo aislado (obtenido generalmente suavizando las

oscilaciones) y $\Delta\mu_0(E)$ es la magnitud del salto en el borde de absorción. Estas oscilaciones pueden ser explicadas como un proceso de interferencia de los fotoelectrones. Los fotoelectrones pueden ser descriptos como ondas esféricas que abandonan el átomo emisor y se propagan en el sólido. Estas ondas son dispersadas por los átomos que lo rodean y pueden regresar al átomo emisor. La diferencia de fase de la onda del fotoelectrón que sale y del que regresa afecta la probabilidad de absorción de rayos X. El fotoelectrón tiene un momento asociado \vec{k} donde su módulo está dado por:

$$k = \sqrt{h\nu - E_i} \quad (2.34)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente y E_i es la energía de ligadura del fotoelectrón. La diferencia de fase entre la onda del fotoelectrón saliente y la onda reflejada que llega al átomo emisor es $2kR$. Habrá interferencia constructiva si $2kR = 2n\pi$, dando un máximo en el espectro de absorción y destructiva si $2kR = (2n + 1)\pi$ con un mínimo en el espectro siendo n un número entero. La intensidad de la interferencia va a depender de la intensidad de la onda reflejada (amplitud de *backscattering*) y del número de átomos dispersores. Sayers *et al.* [39] realizó una parametrización de la función $\chi(k)$ en la región EXAFS usando esta idea, resultando en:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j e^{-\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} f_j(k)}{kR_j^2} \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad (2.35)$$

donde:

- N_j es el número de coordinación,
- $e^{-\sigma_j^2 k^2}$ es el factor de Debye-Waller que da una medida del desorden de la estructura,
- $\lambda(k)$ es el camino libre medio y $e^{-2R/\lambda(k)}$ es la atenuación que produce. Responsable de que la técnica de EXAFS sea de corto rango ($\sim 10 \text{ \AA}$),
- $f_j(k)$ es la amplitud de *backscattering*,
- $\frac{1}{kR_j^2}$ es el factor de onda esférica,
- $\sin(2kR_j)$ es el responsable de la dependencia oscilatoria con la energía en el espectro de absorción,
- $\delta_j(k)$ es un cambio de fase que sufre el fotoelectrón al dispersarse.

Esta fórmula refleja fenomenológicamente la componente más simple y dominante del espectro de EXAFS. Tiene en cuenta sólo dispersión por átomos vecinos directos al átomo que absorbe. Sin embargo, las dispersiones son en todas las direcciones y pueden producirse dispersiones múltiples antes de llegar la onda al átomo que absorbe el fotón de rayos X. La fórmula es válida para observar la primera esfera de coordinación, pero si se quiere obtener información más general más allá de los primeros vecinos es esencial incluir los efectos de dispersión múltiple. Para interpretar los espectros de EXAFS y extraer su información se realizan cálculos teóricos a partir de primeros principios con usualmente con un código llamado FEFF [40] para obtener los parámetros atómicos y luego se refina los parámetros estructurales.

En la región XANES de espectro de absorción no hay una expresión analítica que describa el espectro y su interpretación es más complicada. Esto se debe a que en esta región los fotoelectrones

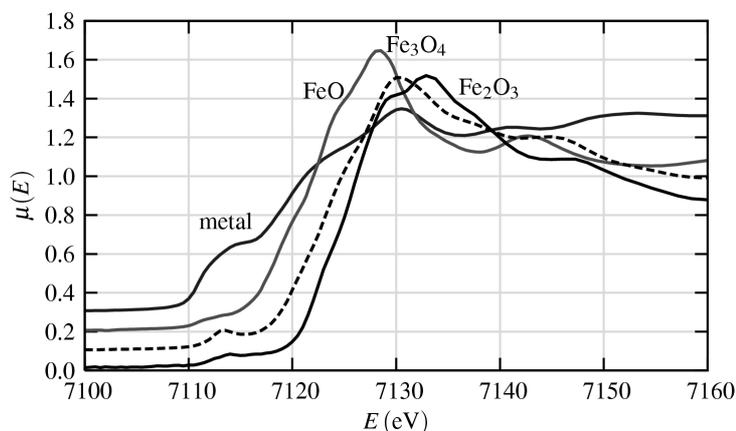


Figura 2.12: Espectro de absorción XANES K del Fe para distintos óxidos de Fe y para hierro metálico. Se observa como crece la posición del borde en función del estado de oxidación.

tienen muy baja energía y se favorecen las dispersiones múltiples. Sin embargo, la forma del borde de absorción está relacionada con la densidad de estados disponibles para la excitación de los fotoelectrones. Por este motivo el espectro XANES tiene mucha información química, como el estado de oxidación y la coordinación.

La energía del borde de absorción se define como alguna energía específica del salto del borde de absorción, por ejemplo la posición a mitad de la altura, el punto de inflexión, etc. La posición en energía del borde depende con el estado de oxidación. En la figura 2.12 se muestra el cambio en la posición de borde K para distintos óxidos de hierro [41], se observa que cuando el estado de oxidación crece su borde se corre algunos electronvoltios hacia energías más altas. Esto se debe a cambios en el apantallamiento de la nube de electrones, a medida que aumenta el estado de oxidación un átomo pierde electrones y disminuye el apantallamiento de la carga positiva del núcleo y como consecuencia la energía de los niveles electrónicos baja, causando que la energía del borde aumente.

Un cambio en la geometría de los enlaces, cambia también la estructura del borde. En función de la geometría aparece un pico antes del borde llamado prepico. El origen del prepico se puede explicar en términos de la geometría molecular [41]. En el espectro XANES del borde K de los metales de transición el prepico corresponde a una transición cuadrupolar del nivel $1s$ a los estados desocupados $3d$, es muy débil y generalmente no se observa. Pero cuando está formando un compuesto los electrones $3d$, dependiendo de la simetría de los enlaces, se hibridizan con el nivel $4p$ para formar enlaces direccionales. Esta hibridización es necesaria para simetrías que no presenten centro de inversión, por ejemplo la tetraédrica. Esto no ocurre con simetrías que tienen centro de inversión, por ejemplo la octaédrica. En el caso de hibridización $3d - 4p$ la transición ya no es más prohibida por el carácter $4p$ del orbital y aparece el prepico mientras que, si no hay hibridización $3d - 4p$, la transición sigue siendo cuadrupolar. Un caso muy común es el de Cr^{3+} y el Cr^{6+} que tiene simetrías octaédricas y tetraédricas respectivamente donde el borde K de Cr^{6+} , los cuales tienen un prepico muy intenso comparado con el del Cr^{3+} (ver figura 2.13). Esto muestra entonces que la intensidad del prepico tiene información de la geometría del compuesto y por lo tanto de la coordinación.

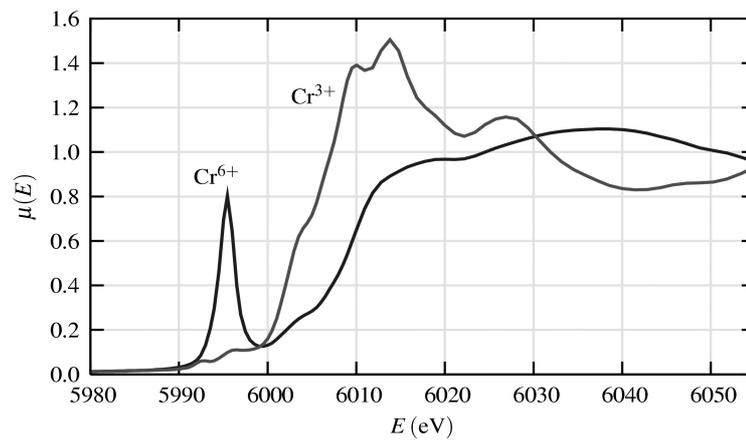


Figura 2.13: Espectro de absorción XANES K del Cr para Cr^{3+} y Cr^{6+} . En el Cr^{6+} se observa un pronunciado pre-pico por formar compuestos con simetría tetraédrica, mientras que Cr^{3+} prácticamente no tiene, por formar compuestos con simetría octaédrica.

Capítulo 3

Aspectos experimentales

Los efectos del entorno químico en el espectro $K\beta$ de los metales de transición de la primera serie produce numerosos cambios en el espectro de emisión de rayos X, evidenciados en la estructura fina del espectro. Para poder resolver la estructura fina del espectro $K\beta$ es necesario medir con espectrómetros de alta resolución. En este capítulo se presenta algunos espectrómetros típicos de alta resolución y se muestran y describen los espectrómetros que se usaron para obtener los espectros $K\beta$. Se presenta el aporte instrumental que realizado en el marco de esta tesis en la construcción de un espectrómetro, en las mejoras de otro y en el desarrollo de un cristal analizador necesario para las aplicaciones. Además, se muestra las contribuciones más importantes en la resolución experimental de cada espectrómetro y el tratamiento de los datos experimentales.

3.1. Espectrómetros de alta resolución

Un espectrómetro es un dispositivo que separa un haz de radiación policromática en sus diferentes longitudes de onda que lo componen. Un prisma de vidrio es un simple espectrómetro óptico. Tiene la capacidad separar un haz blanco y dispersarlo en siete colores principales. Para los rayos X se utilizan las propiedades de difracción de rayos X en un cristal. Se logra haciendo incidir los rayos X sobre un cristal en un cierto ángulo y por medio de la Ley de Bragg (ecuación (3.1)) obtener un haz con una sola longitud de onda (y sus armónicos) saliente del cristal. En la figura 3.1 se muestra una representación esquemática de la condición de difracción. Los átomos en el cristal están representados por puntos formando una red cristalina y que puede ser descompuesta en una sumatoria de planos paralelos (planos cristalinos) separados a una distancia d . La Ley de Bragg (ecuación (3.1)) puede deducirse teniendo en cuenta que para que exista la difracción la dispersión de los rayos X en cada plano deben sumarse constructivamente teniendo que cumplirse que la diferencia de camino óptico ($2l$) debe ser igual a un número entero de la longitud de onda incidente (λ). Por trigonometría $l/d = \sin(\theta)$, entonces los rayos X serán difractados si,

$$n\lambda = 2l = 2d \sin(\theta_B) \quad (3.1)$$

donde θ_B , llamado ángulo de Bragg, es el ángulo donde se cumple la condición de difracción (interferencia constructiva). Es importante agregar que el haz difractado, que sale del cristal con un ángulo igual a θ_B , define un plano (llamado plano de difracción) con el haz incidente que es perpendicular a los planos cristalinos que difractan. El espaciamento interplanar puede obtenerse de la estructura cristalina. Para una red cúbica, cúbica centrada en las caras o cúbica centrada en el

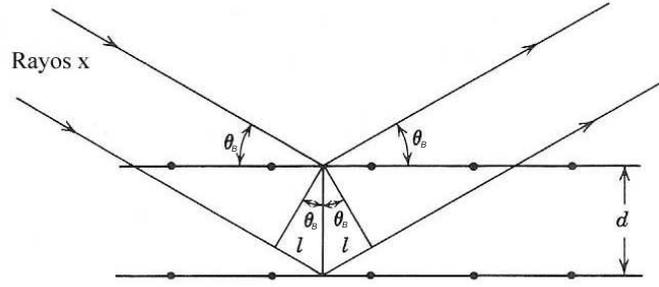


Figura 3.1: Esquema de difracción sobre los planos de un cristal. Se muestra los rayos X que inciden con un ángulo θ_B sobre un cristal de espaciamiento interplanar d . $2l$ representa la diferencia de camino óptico entre los dos haces incidentes.

cuerpo (por ejemplo Si o Ge), la distancia interplanar está dado por,

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

donde a es el parámetro de red y (hkl) son los índices de Miller asociados a los planos difractantes [42]. El parámetro n de la ecuación (3.1) define un conjunto de longitudes de ondas que cumplen la condición de difracción llamados armónicos. Se puede extender la ecuación (3.3) incluyendo a n ,

$$d_n = \frac{a}{\sqrt{h_n^2 + k_n^2 + l_n^2}} \quad (3.3)$$

$$h_n = nh, k_n = nk, l_n = nl$$

haciendo la Ley de Bragg independiente de n . En adelante se utiliza la forma independiente, donde está implícita su dependencia de n en el conjunto de índices $(h_n k_n l_n)$ llamados reflexión.

Los espectrómetros que utilizan la Ley de Bragg para separar las longitudes de ondas se denominan dispersivo en longitudes de onda (WDS). Su geometría más simple es la de un cristal plano que difracta una longitud de onda de un haz incidente dada por la condición de difracción (ecuación (3.1)). El haz difractado es colectado por un contador de fotones (detector) y los espectros se obtienen variando sincronizadamente el ángulo del cristal (θ_B) y el ángulo del detector cada cierto intervalo de tiempo contando los fotones en cada intervalo. Si se quiere obtener un espectro en función de la energía de los fotones hay que hacer uso de su equivalencia con λ ,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.4)$$

donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío.

3.2. Resolución

Uno de los parámetros fundamentales que caracterizan a los espectrómetros es su resolución. La resolución es una medida de la capacidad que tiene un espectrómetro para separar dos picos muy próximos sin que se refuercen mutuamente. Se utiliza el ancho a la mitad de la altura (FWHM) del pico como medida de la resolución (descontando el ancho debido a las características propias

del pico estudiado). Actualmente, por medio de programas informáticos, es posible separar picos que se encuentran más próximo uno del otro que su ancho, pero igualmente se sigue manteniendo esta definición. En otras palabras la resolución de un espectrómetro da la capacidad que tiene de resolver la estructura de los espectros. Para obtener la resolución relativa en energía ($\frac{\Delta E}{E}$) de un espectrómetro WDS hay que diferenciar la Ley de Bragg teniendo en cuenta la ecuación (3.4),

$$\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\theta}{\tan\theta_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2} \quad (3.5)$$

donde la contribución $\frac{\Delta d}{d}$ mide los cambios que puede tener un cristal en sus espaciamientos interplanares y $\Delta\theta$ tiene en cuenta las desviaciones del ángulo de Bragg. $\Delta\theta$ se lo puede separar en dos contribuciones, una contribución geométrica $\Delta\theta_G$ y un parámetro intrínseco del cristal $\Delta\theta_I$

$$\Delta\theta = \sqrt{\Delta\theta_G^2 + \Delta\theta_I^2} \quad (3.6)$$

El parámetro intrínseco está dado por el ancho de Darwin [43],

$$\Delta\theta_I = \frac{2r_0\lambda^2|F_{hkl}|C}{\pi V \sin(2\theta_B)} \quad (3.7)$$

donde r_0 es el radio clásico del electrón, F_{hkl} es el factor de estructura que depende de los índices de Miller, V es el volumen de la celda unidad y C es el factor de polarización ($C = 1$ ó $C = |\cos(2\theta)|$ de acuerdo si es polarización paralela o perpendicular al plano de difracción o $C = 1 + \cos^2\theta$ para haz no polarizado). El parámetro geométrico $\Delta\theta_G$ es propio de la geometría que utiliza el espectrómetro. Para un espectrómetro simple con un cristal plano, el cual está esquematizado en la figura 3.2, los haces provenientes de la muestra pasan sólo por un colimador (tipo soler) que define la apertura angular de los haces que llegan al cristal y consecuentemente la contribución geométrica a la resolución queda definida como,

$$\Delta\theta_G \approx \frac{S}{L} \quad (3.8)$$

donde S y L son las dimensiones del colimador. Las resoluciones que se consiguen con este tipo de espectrómetros (> 10 eV) generalmente no son lo suficiente para observar claramente los efectos del entorno químico en XES. La resolución necesaria es de algunos pocos electronvoltios para el espectro $K\beta$ en metales de transición del primera serie. Por este motivo es necesario otro tipo de espectrómetro de mayor resolución como son los de dos cristales o los de retrodifracción.

3.3. Espectrómetro de dos cristales

Los espectrómetros de dos cristales tienen la capacidad de lograr la alta resolución requerida para el análisis de los efectos químicos en el espectro XES. Su principio básico de funcionamiento se basa en analizar los haces emitido por la muestra por medio de dos cristales en configuración antiparalela, como se muestra en la figura 3.3. Esta configuración permite disminuir en gran medida las contribuciones geométricas de la resolución en el plano de difracción (plano en el que se realiza el barrido de los cristales, generalmente un plano horizontal), quedando caracterizada principalmente por el ancho intrínseco del cristal ($\Delta\theta_I$). Existen otras contribuciones geométricas que

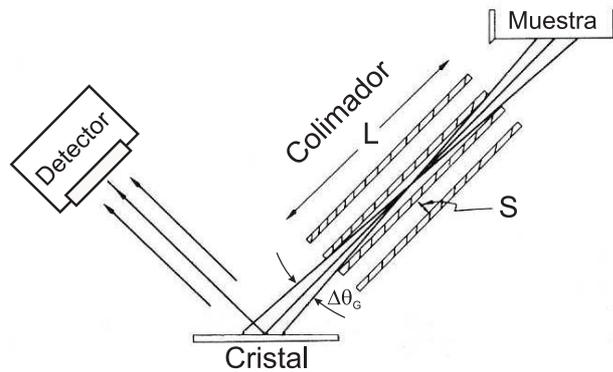


Figura 3.2: Esquema de un espectrómetro convencional WDS con un cristal plano y un colimador (tipo soler) de aceptación angular S/L .

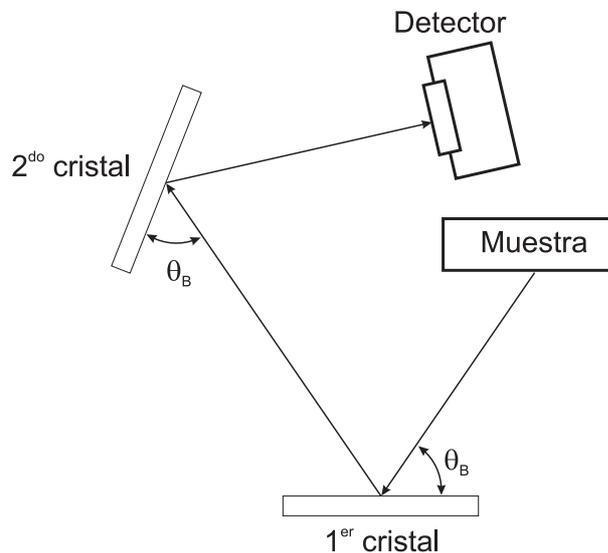


Figura 3.3: Esquema de un espectrómetro de dos cristales en configuración antiparalela.

corresponden a haces que inciden fuera del plano de difracción $\Delta\theta_v$ (generalmente en la dirección vertical), pero su contribución a la resolución es despreciables frente a $\Delta\theta_l$. Existen varios espectrómetros de este tipo, uno de los primeros en presentar características aceptables en resolución y estabilidad fue el de Gohshi *et al.* [44] donde el movimiento sincronizado de los cristales y el detector se realiza por medio de un motor y un complejo sistema de engranajes. Este espectrómetro fue la base para un espectrómetro comercial de la marca Rigaku (3580EKI) [45]. También hay desarrollos ingeniosos como el espectrómetro de Taniguchi [46] que construyó un espectrómetro de dos cristales a partir de un goniómetro al que le modificó la relación de avance entre el brazo θ y 2θ . Otro espectrómetro ingenioso es el de Konishi *et al.* [47] que no utiliza ningún engranaje para acoplar los cristales, sino que utiliza un sistema de varillas deslizables accionadas por un tornillo sin fin. Actualmente, una modificación del 3580EKI se encuentra montado en la línea BL15XU del sincrotrón SPring-8 de Japón y es usado tanto para experimentos XES como para espectroscopía de absorción en modo fluorescente y experimentos de dispersión inelástica de rayos X resonante (RIXS) [48]. Estos espectrómetros tienen como rango de medición un intervalo angular grande, 2θ

entre 20° y 140° , limitado solamente por razones mecánicas. Este intervalo le permite barrer con un sólo par de cristales un rango muy amplio de energías. Por ejemplo, para Si(220) $E(2\theta)$ está entre 3435 eV y 9440 eV, quedando comprendidas en este rango prácticamente todas las líneas K de los metales de transición de la primera fila, lo que hace a este tipo de espectrómetro muy versátil. Sin embargo, la principal desventaja que presentan es su baja intensidad de conteo dada por la estrecha aceptación angular intrínseca de un cristal plano ($\Delta\theta_I$). Para un par de cristales Si(220) analizando la energía de la Mn-K $\beta_{1,3}$ ($E = 6,490,45$ keV de [10]) resulta $\Delta\theta_I = 3,3 \times 10^{-5}$ y la aceptación angular total, teniendo en cuenta también la aceptación vertical, está dada por el ángulo sólido Ω ,

$$\Omega \approx \Delta\theta_h \Delta\theta_v \quad (3.9)$$

donde $\Delta\theta_h = \Delta\theta_I$ es la aceptación angular en la dirección del plano de difracción (horizontal). Se puede demostrar que

$$\Delta\theta_h = \frac{\Delta\theta_v^2}{2} \tan \theta_B, \quad (3.10)$$

entonces, para Si(220) difractando la energía de Mn-K $\beta_{1,3}$, se obtiene que

$$\Delta\theta_v = \sqrt{\frac{2\Delta\theta_h}{\tan \theta_B}} \approx 0,01 \text{ [rad]}, \quad (3.11)$$

con lo cual

$$\Omega \approx 3,3 \times 10^{-7} \text{ [sr]}, \quad (3.12)$$

que es 1000 veces menor que la aceptación angular de un espectrómetro en retrodifracción ($\Omega \approx 3,2 \times 10^{-4}$) [49]. Por este motivo, las mediciones de los espectros K β en el marco de esta tesis se realizaron con un espectrómetro en retrodifracción, el cual se describe en la siguiente sección.

3.4. Espectrómetro en retrodifracción

El principio de funcionamiento de este tipo de espectrómetro se basa en analizar la fluorescencia de la muestra por medio de un cristal analizador que trabaja a ángulos de Bragg cercanos a 90° (retrodifracción). Si en la ecuación (3.5) $\theta_B \rightarrow 90^\circ$ la contribución angular tiende a 0 y de esta manera, si el cristal usado no tiene imperfecciones (o muy pocas) se alcanza la alta resolución necesaria para observar los efectos del entorno químico en el espectro K β de metales de transición. Además, para aumentar la eficiencia de colección, este tipo de espectrómetros trabajan en configuración tipo Johann, donde el cristal analizador está curvado en un radio R de manera que focalice los haces sobre el detector. El detector, la muestra y el cristal analizador se ubica sobre una circunferencia imaginaria llamada círculo de Rowland, mostrado en la figura 3.4, cuyo diámetro del círculo de Rowland es igual al radio de curvatura del cristal analizador. Para obtener los espectros K β , en esta tesis se usaron dos espectrómetro de retrodifracción. Uno construido con anterioridad a esta tesis montado en la línea experimental D12A-XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil (de ahora en más *espectrómetro LNLS*) y otro construido en el marco de esta tesis con el apoyo del Taller Mecánico de Precisión de FaMAF montado en el Laboratorio del Grupo de Espectroscopía Atómica y Nuclear (GEAN) de FaMAF en Córdoba, Argentina (de ahora en más *espectrómetro GEAN*). Ambos tienen características muy similares, como el diámetro del círculo de Rowland y los cristales analizadores que utilizan, con la principal diferencia que el *espectrómetro LNLS* utiliza radiación de sincrotrón, lo que garantiza un alto flujo

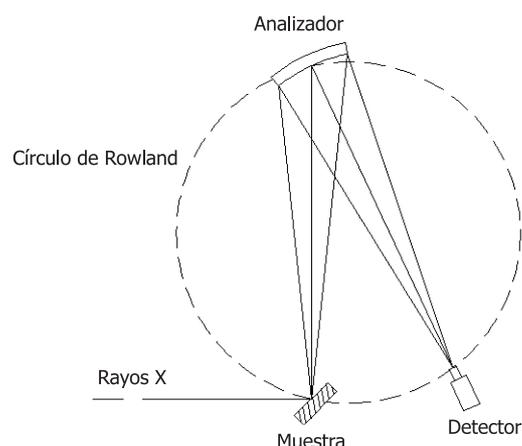


Figura 3.4: Esquema de un espectrómetro de retrodifracción en geometría Johann. El detector, la muestra y el cristal analizador se ubica sobre una circunferencia llamada círculo de Rowland.

de fotones para excitar la muestra, pero se tiene poca disponibilidad, mientras que el *espectrómetro GEAN* usa un tubo convencional de rayos X de menor intensidad que la fuente anterior, pero su disponibilidad es total.

3.4.1. Espectrómetro LNLS

El *espectrometro LNLS* fue originalmente diseñado y construido para experimentos de dispersión inelástica [49] y luego fue adaptado para poder medir espectros de emisión. El cristal analizador está montado sobre una horquilla circular empujada por un motor paso a paso que permite un ajuste fino del ángulo de Bragg del analizador para un correcto y preciso posicionamiento del haz, focalizándolo sobre la ventana del detector. Este mismo motor se utiliza para realizar el barrido en energías. El barrido en energía está dado por un barrido en el ángulo de Bragg del analizador y se realiza moviendo sincronizadamente el analizador y el detector. El detector está montado sobre una pieza con dos grados de libertad de traslación y dos de rotación que permiten una alineación más rudimentaria del detector sobre el punto de focalización. También permite realizar la traslación sincronizada del detector con el analizador para adquirir los espectros. Todo el espectrómetro se encuentra en una cámara de vacío cilíndrica de 1 m de diámetro, permitiendo que el haz incidente y el haz dispersado de la muestra recorran su camino en vacío de alrededor de 0,04 torr. El flujo del haz incidente es monitoreado registrando la radiación dispersada por una lámina de Mylar o Kapton ubicada en el camino del haz incidente. Este espectrómetro se encuentra montado en la línea experimental D12A-XRD1 del LNLS. Esta línea fue concebida para experimentos de difracción, pero fue diseñada para ser versátil con el objetivo de ser capaz de poder montar diferentes tipos de experimentos de rayos X. La fuente de rayos X proviene de un dipolo de 1,67 T del anillo de almacenamiento de 1,37 GeV del LNLS. La energía crítica de radiación del sincrotrón es de 2,08 keV y el ángulo de apertura del haz es de alrededor 5mrad. La corriente de electrones dentro del anillo es de alrededor de 250 mA con una vida media de alrededor 20 h. El haz blanco que sale del dipolo es focalizado en el plano vertical por un espejo de rayos X y luego monocromatizado por un monocromador de dos cristales en configuración paralela de Si(111). El primer cristal es refrigerado y el segundo cristal está curvado para focalizar en la dirección sagital. Luego el haz es

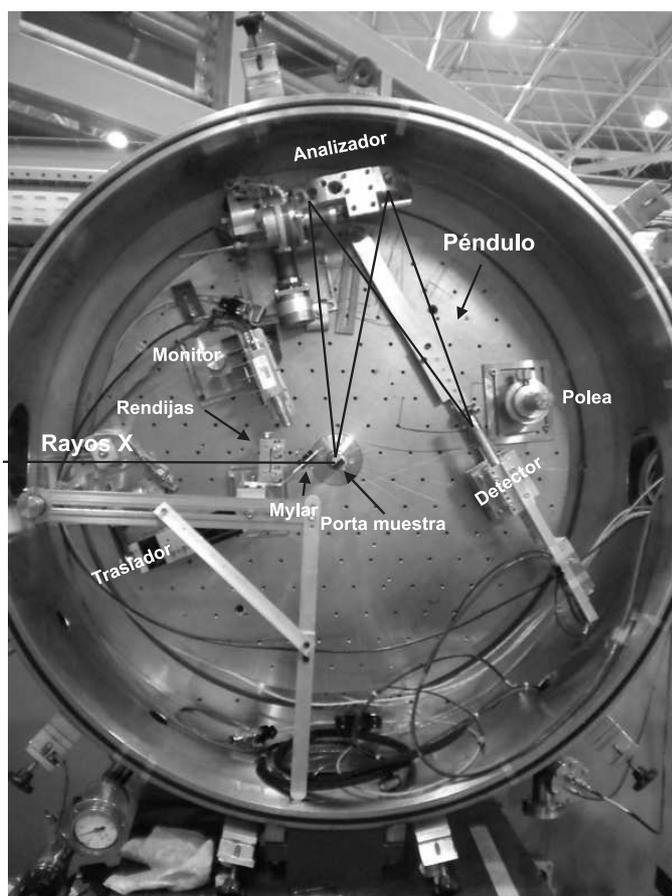


Figura 3.5: Vista completa del espectrómetro de retrodifracción montado en el LNLS. Se muestra el haz de rayos X (línea negra continua) incidentes, las rendijas, el portamuestra, el soporte para el cristal analizador, el detector montado en un brazo (péndulo) y su sistema de tracción a través de una polea y un traslador, el detector monitor del haz incidente y la cámara de vacío.

conformado por un par de rendijas horizontales y verticales antes de llegar a la muestra.

La adaptación para experimentos XES fue realizada con anterioridad a esta tesis lográndose un conjunto de publicaciones [50, 51]. Si bien su funcionamiento era satisfactorio, en el transcurso de esta tesis se realizaron diversos cambios para facilitar su montaje, mejorar su estabilidad mecánica y sus prestaciones. El espectrómetro en su versión actual se muestra en la figura 3.5 y sus modificaciones principales fueron:

- *Soporte integrado para las rendijas y dispersor de Mylar.* Se cambió el anterior soporte por una pieza en forma de L que permite la alineación y posicionamiento de las rendijas en la dirección vertical y horizontal. Se construyó una pieza para colocar las láminas de Mylar a la salida del haz de las rendijas. En la figura 3.6 se muestran en detalle estas mejoras.
- *Portamuestra.* Se cambió el portamuestra anterior de varias piezas por uno construido en una sola pieza. De esta forma se agilizó su montaje y se eliminaron piezas móviles que le dan cierta inestabilidad al sistema. Se construyeron uno para pastillas y otro para laminas. En la figura 3.6 se muestran en detalle estas mejoras.
- *Péndulo.* Para realizar el seguimiento del detector al haz analizado en el anterior montaje se

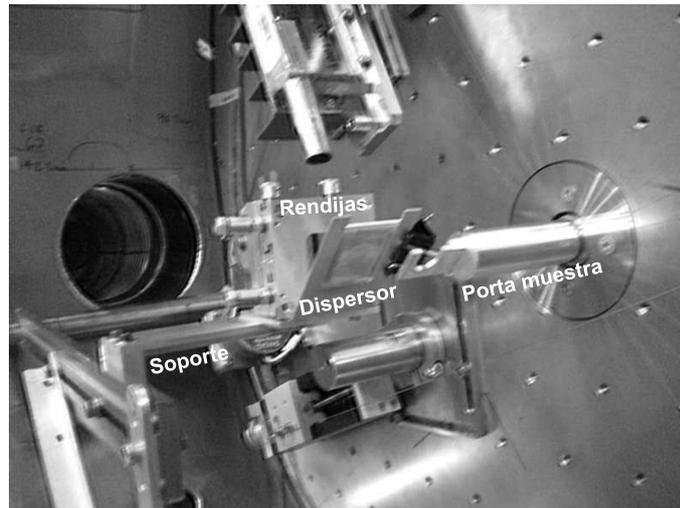


Figura 3.6: Vista detallada de las rendijas, porta muestra y sistema de monitoreo del haz.

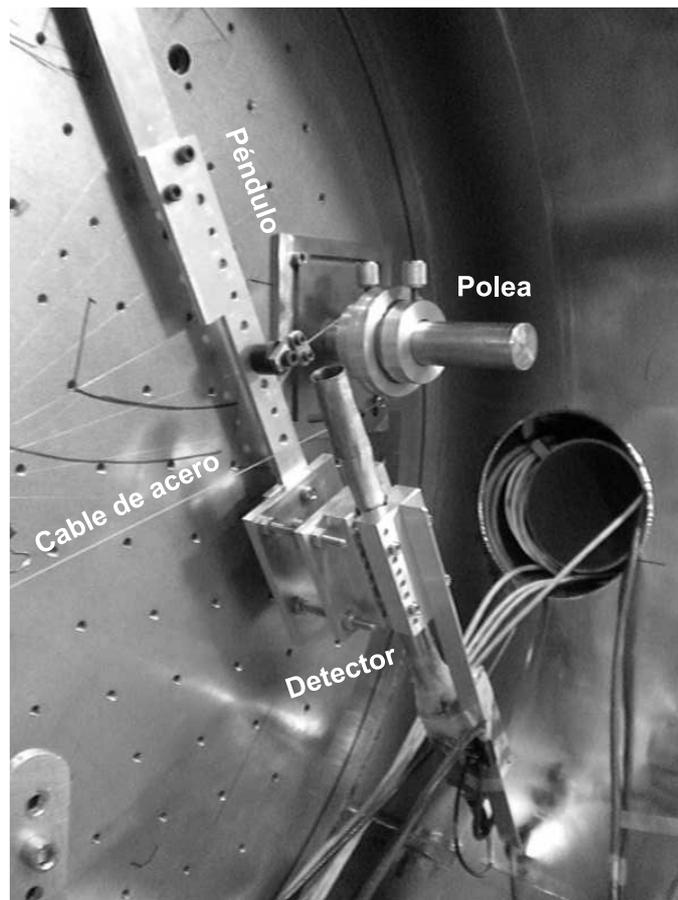


Figura 3.7: Vista detallada de la parte inferior del péndulo y del sistema de tracción.

usaba un trasladador lineal de 120 mm de rango posicionado de manera tal que la ventana del detector apuntara al analizador en la posición media del barrido. El problema que existía con este montaje es que su rango era reducido y el detector no siempre apuntaba directamente al

analizador en todo su rango. Por este motivo, se construyó un nuevo montaje para el detector en forma de péndulo que rota siguiendo el haz difractado del analizador. Este sistema consta de tres partes principales, el anclaje, el brazo del péndulo y el soporte para el detector. El anclaje es la pieza que fija el péndulo a la superficie de la campana. Es una planchuela ranurada que permite posicionar los tornillos de sujeción que en uno de sus extremos va unido al brazo del péndulo por medio un buje que le permite girar libremente. El brazo del péndulo es una pieza de unos 80cm que tiene una serie de perforaciones que permite acoplarlo al sistema de tracción. La tracción del brazo se realiza por medio de un cable de acero unido a un trasladador lineal. El trasladador se ubica en alguna región libre de la campana y se realiza un cambio de dirección del cable a través de una polea. La posición del cable en el brazo del péndulo define el rango máximo de barrido, mientras menor es la distancia al anclaje mayor es el rango, superando el rango anterior del montaje anterior. El soporte para el detector es una pieza solidaria al brazo que permite posicionar la ventana del detector de manera que apunte al centro del analizador y a la distancia de focalización. Un detalle de soporte, parte del brazo y la polea se muestran en la figura 3.7.

3.4.2. Espectrómetro GEAN

Este espectrómetro fue diseñado usando como modelo el *espectrómetro LNLS* con la finalidad de poder hacer mediciones de fluorescencia $K\beta$ en el laboratorio del GEAN de FaMAF pudiendo disponer de él todo lo necesario. El detector, la muestra y el analizador se ubican sobre un goniómetro Philips PW-1380 adaptado para poder colocarlos en el círculo de Rowland (ver figura 3.8). Este sistema permite mover independientemente el analizador (en el círculo θ del goniómetro) y el detector (en el círculo 2θ del goniómetro) mediante motores paso a paso. El cristal analizador se ubica sobre un soporte de aluminio en forma de anillo, el cual se muestra en la figura 3.9). Tiene un sistema auxiliar de control de giro sagital (perpendicular al plano de difracción) para la alineación, que consiste en un motor paso a paso acoplado a un tornillo micrométrico que empuja una palanca solidaria al eje horizontal del anillo. Este sistema permite por cada medio paso del motor girar 4 seg. arc. el cristal analizador. Se utiliza como detector uno de estado sólido de Si marca Amptek modelo XR-100CR. El detector se ubica sobre un brazo de aluminio de distancia variable montado sobre el círculo 2θ de goniómetro. Tiene un soporte especialmente diseñado para colocar el detector XR-100CR. Dicho soporte está montado sobre un sistema de tracción mediante un tornillo sin fin impulsado por un motor paso a paso que permite controlar la distancia analizador-detector para garantizar un buen enfoque y posicionamiento en el círculo de Rowland (ver figura 3.10). La muestra se coloca sobre un sistema porta-muestras¹ en la geometría convencional $45^\circ - 45^\circ$. Es una pequeña pieza de aluminio en forma de tambor que permite el montaje de 5 muestras de manera simultánea, está montada sobre una corredera para poder variar la distancia muestra-analizador (ver figura 3.11). El cambio de muestra se realiza haciendo accionar un motor paso a paso que hace girar el tambor hasta la posición de la muestra a analizar.

Como fuente de rayos X, este espectrómetro utiliza un tubo convencional de rayos X en la modalidad foco punto. Se cuenta con tubos de diferentes ánodos (Cu, Co, Mo, W) y la selección entre ellos se realiza buscando la mayor eficiencia de excitación del elemento en estudio en la muestra. La potencia máxima de los tubos es de alrededor de 2 kW. La colimación del haz incidente sobre la muestra se realiza por medio de rendijas de acero traccionadas por tornillos micrométricos (ver figura 3.12). Éstas permiten definir el tamaño del haz tanto en la dirección paralela y perpen-

¹Esta pieza fue diseñada y construida por el Dr. Germán Tirao.

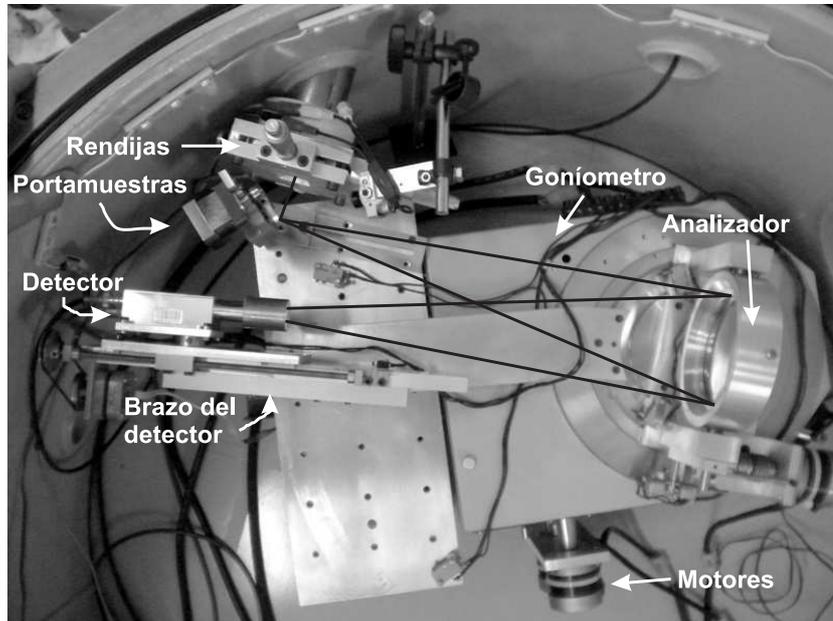


Figura 3.8: Vista superior del *espectrómetro GEAN*. Se muestra el camino de los haces de rayos X (línea negra continua), las rendijas que conforman el haz, el portamuestras, el goniómetro adaptado, el anillo soporte del cristal analizador y el detector.

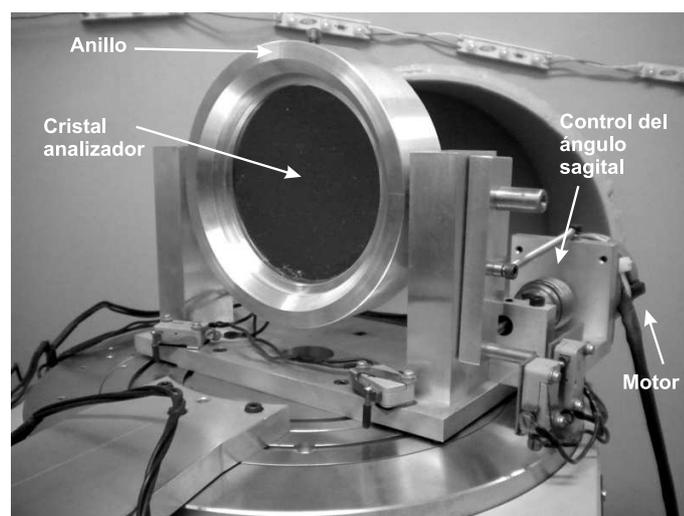


Figura 3.9: Soporte del analizador. Se muestra el anillo de sujeción del cristal analizador y el sistema de movimiento en la dirección sagital.

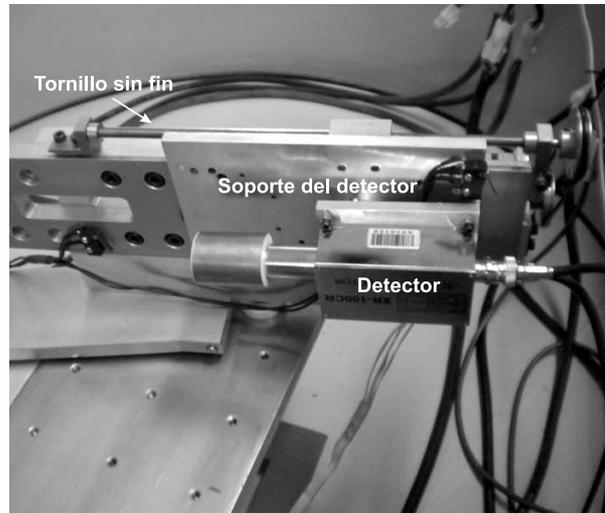


Figura 3.10: Brazo del detector. Se muestra el detector, su soporte y el tornillo sin fin que mueve el detector a lo largo del brazo para regular la distancia detector-analizador.

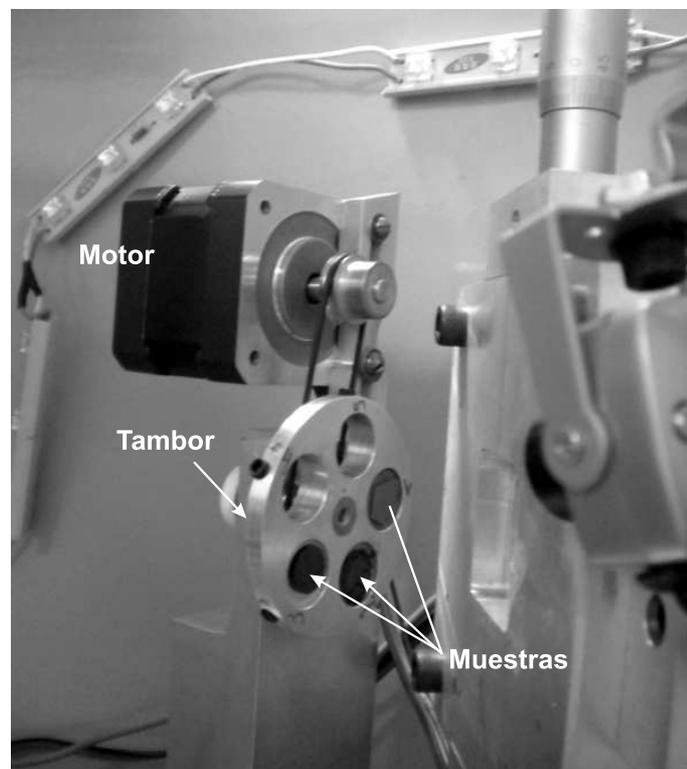


Figura 3.11: Portamuestras. Se muestra el tambor con lugar para 5 muestras accionado por un motor paso a paso.

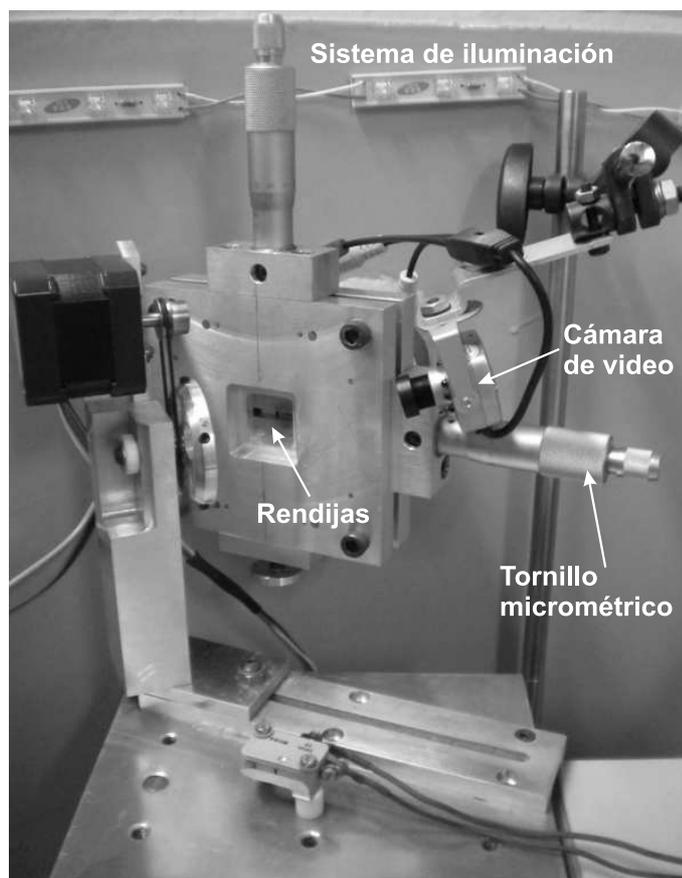


Figura 3.12: Rendijas de colimación. Se muestran las rendijas accionadas por un tornillo micrométrico, la cámara de video y el sistema de iluminación.

dicular al plano de difracción del cristal analizador, importantes para definir la resolución (ver más adelante sección 3.4.4)

Todo el espectrómetro y las rendijas se encuentran dentro de una cámara de vacío de 1 m de diámetro por 50 cm de alto. Está construida enteramente de acero y diseñada para soportar presiones de 1 kg/cm^2 . Consta de una tapa superior y lateral de acceso y de sucesivas entradas que contienen: entrada de rayos X, conexión a la bomba de vacío, conexión al vacuómetro digital, 2 pasacables para la conexión de todos los dispositivos, pasacable BNC para la señal proveniente del detector y una válvula de ingreso de aire. La cámara de vacío contiene un sistema de video con iluminación propia para poder observar los movimientos dentro de la campana, particularmente el del portamuestras para la selección de la muestra a analizar (ver figura 3.12). También tiene un dispositivo de seguridad que cierra la entrada de rayos X en el caso de apertura accidental de las tapas de ingreso. La cámara y el tubo de rayos X se encuentran sobre una mesa antivibratoria y debajo está ubicado todo el sistema de vacío, compartimientos para el equipo de control del tubo de rayos X y los dispositivos de tratamiento de señal.

El control del espectrómetro se realiza por medio de dos interface electrónica que comandan los motores paso a paso y que interpretan la señal del detector previamente amplificadas y filtradas por un discriminador monocanal. Permite el manejo simultáneo de 3 detectores y 6 motores de manera independiente. Tiene un visor de cristal líquido donde puede observar la cantidad de fotones contados por los distintos detectores y la posición en pasos de cada motor. Posee un sistema de

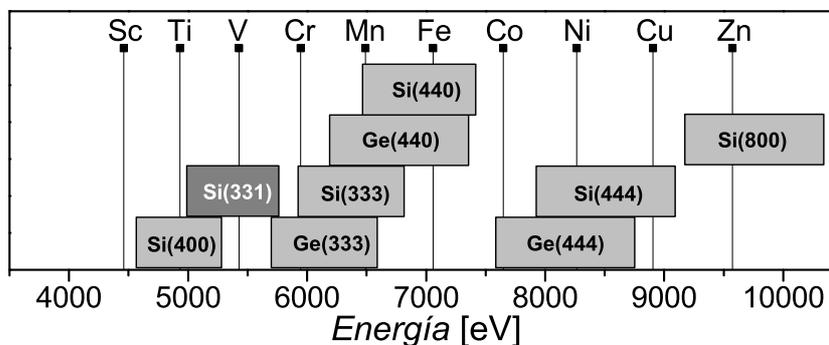


Figura 3.13: Rango de aplicación de los cristales analizadores Si(100), Si(110), Si(111), Ge(110) y Ge(111), calculado para θ_B entre 90° y 60° . Se muestran las posiciones en energía para las líneas $K\beta$ para los metales de transición de la primera fila. También se muestra el rango para Si(331) necesario para analizar el espectro V- $K\beta$.

emisión sonora que produce un *bip* por cada fotón contado permitiendo un control rápido de tasa de conteo. La construcción de las interfaces fue realizada por el Grupo de Desarrollo Electrónico e Instrumental de FaMAF a cargo del Ing. Zaninetti. Éstas pueden ser controladas por una PC y con un software asociado (DifraX). El software DifraX fue desarrollado por el Lic. Germán Trouillet, pensado para ser un programa con una interfase amigable y versátil con un sistema de ventanas, cuadros y botones permitiendo el control completo del espectrómetro.

3.4.3. Cristales analizadores

El cristal analizador es la parte fundamental de los espectrómetros en retrodifracción, sus características definen la resolución, aceptación angular y rango en energía a analizar. Los cristales analizadores utilizados consisten en un arreglo de pequeños cristales independientes fijados sobre una superficie esférica cóncava (substrato) cuya curvatura es de aproximadamente 420 mm. La mayoría de los cristales analizadores fueron construidos con anterioridad a esta tesis a partir de diferentes láminas monocristalinas comerciales de Si o Ge de 0,45 mm de espesor y con caras orientadas en las tres direcciones principales (100), (110) y (111) para el Si y en las orientaciones (110) y (111) para el Ge. Éstos fueron cortados en la dirección de los planos (110), que son los que ofrecen menos resistencia al corte (planos de clivaje). El tamaño de los cristallitos define la resolución y el tamaño del haz focalizado sobre el detector, mientras más pequeños son mejor es la resolución y más pequeño es el tamaño del foco. Mayores detalles constructivos se encuentran en [52]. La gran área efectiva del cristal analizador cuyo diámetro es de 10 cm para de los Si y 5 cm para los de Ge permite coleccionar la radiación incidente proveniente de un ángulo sólido de hasta 32 msr o 8 msr para cada tipo de cristal. Las direcciones de orientación de los cristales analizadores junto con el orden de la reflexión determinan el rango de energías de aplicación. El rango está limitado a bajas energías por la energía mínima que se puede alcanzar que se corresponde con θ_B bien cercano a 90° , acotada por la distancia mínima que puede haber entre la muestra y el detector sin que colisionen. Para altas energías no hay un corte preciso, a medida que el ángulo es cada vez

Analizadores	R [mm]	c_{\parallel} [mm]	c_{\perp} [mm]
Si(100)	417	1	1
Si(110)	410	0	1
Si(111)	415	1	1
Ge(110)	421	1	1
Ge(111)	430	1	1

Tabla 3.1: Características de los cristales analizadores. Se muestran sus radios de curvaturas y las dimensiones de los pequeños cristales que lo componen.

menor la resolución empeora y la focalización se hace más difusa por aberraciones astigmáticas del analizador. Por la experiencia en trabajos anteriores [51] este límite no debe ser inferior a 60° . Usando estos dos límites se calcularon los rangos de aplicación para los cristales analizadores en la región de las líneas $K\beta$ de los metales de transición de la primera fila. En la figura 3.13 se muestran estos rangos junto con la posición de los picos $K\beta$. Se puede ver que para casi todos los metales existe al menos un cristal disponible para medir. Uno de los elementos que no pueden ser analizados con este conjunto de cristales analizadores es el V. Es necesario una reflexión no principal como la (331) del silicio para analizar este elemento.

Las características de los cristales analizadores, como su radio de curvatura y dimensiones de los pequeños cristales que lo componen se resumen en la tabla 3.1.

3.4.4. Contribución geométrica a la resolución

En la sección 3.2 se mostró que la resolución tiene una contribución $\Delta\theta_G$, que corresponde a la contribución geométrica. Para el espectrómetro en retrodifracción $\Delta\theta_G$ está dado principalmente por el tamaño del haz que incide en la muestra (h) y las dimensiones de los pequeños cristales del analizador (c). Es decir $\Delta\theta_G = \Delta\theta_h^2 + \Delta\theta_c^2$. Estas dos contribuciones dependen de las dimensiones en la dirección paralela al plano de difracción (\parallel) y perpendicular al plano de difracción (\perp) y, de acuerdo a [49], están dadas por:

$$\Delta\theta_h^2 = \left[\left(\frac{1}{\sin\theta_B} \right) \left(\frac{h_{\parallel}}{R} \right) \right]^2 + \left[\left(\frac{1}{8 \sin\theta_B \cos\theta_B} \right) \left(\frac{h_{\perp}}{R} \right) \right]^2, \quad (3.13)$$

mientras que la contribución por las dimensiones del cristal están dadas por:

$$\Delta\theta_c^2 = \left(\frac{c_{\parallel}}{R} \right)^2 + \left[\left(\frac{1}{8 \sin\theta_B \cos\theta_B} \right) \left(\frac{c_{\perp}}{R} \right) \right]^2. \quad (3.14)$$

De estas dos expresiones se puede ver que las contribuciones más importantes son h_{\parallel} y c_{\parallel} . Si se quiere aumentar la resolución, el parámetro c_{\parallel} se puede anular usando cristales en forma de tiras (por ejemplo Si(110)) y h_{\parallel} , dado por la apertura horizontal de las rendijas, se puede disminuir cuanto todo lo que se quiera con el compromiso de una disminución proporcional en la intensidad de rayos X que excita a la muestra. En la figura 3.14 se muestra como cambia el ancho total del pico $K\beta_{1,3}$, directamente relacionado con la resolución en energía, de un espectro $K\beta$ de Co en función del h_{\parallel} medido con el analizador Ge(111). Se puede ver como disminuye el ancho del pico a medida que disminuye h_{\parallel} , hasta llegar a 0,5 mm donde su contribución en $\Delta\theta_h$ se vuelve despreciable frente a $\Delta\theta_c$ y en consecuencia no disminuye más la resolución.

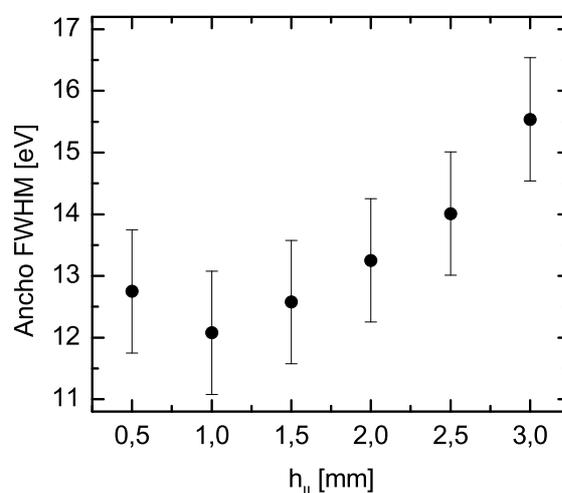


Figura 3.14: Ancho del pico $K\beta_{1,3}$ de un espectro $K\beta$ de Co en función del $h_{||}$ medido con el cristal Ge(111). Fue determinado usando un ajuste gaussiano sobre el pico. Los errores provienen del ajuste.

3.5. Construcción de cristales analizadores

3.5.1. Si(331)

Debido a la necesidad de contar con un cristal analizador que permita obtener espectros $K\beta$ de V, en el transcurso marco de esta tesis se construyó uno en el Laboratorio de Óptica de Rayos X e Instrumentación (LORXI) en la Universidad Federal de Paraná (UFPR), Curitiba, Brasil. Para la elección del cristal analizador se buscó que la reflexión de Bragg correspondiente a la energía de la línea principal $K\beta_{1,3}$ (5427,3 eV) del V sea lo más cercana posible a 90° , lo más intensa y que el cristal elegido tuviese el menor número de defectos para que su resolución intrínseca sea alta. Comparando con varios cristales y direcciones el que mejor cumple todas estas condiciones es el Si en la dirección (331). El Si es el mejor cristal que se puede crecer de manera controlada con un número muy bajo de imperfecciones. Se consigue fácilmente de manera comercial en piezas cilíndricas de 2", 4" o 10" de diámetro por aproximadamente 25 cm de largo orientados en las tres direcciones principales (100), (110) y (111). También se consiguen láminas comerciales de 2" o 4" por 0,5 mm de espesor orientadas en las direcciones principales. La reflexión de Bragg más intensa y más cercana a los 90° para V- $K\beta$ en Si es la (331), $\theta_B = 66,46^\circ$. Láminas de Si(331) comerciales son muy costosas, por este motivo es necesario cortarlas a partir de un cilindro. Se cortaron 7 láminas de Si(331) de 0,5 mm (figura 3.15) de un cilindro de Si de 2" orientado en la dirección (100). Para esto fue necesario encontrar la reflexión (331) usando un goniómetro $\theta - 2\theta$ y un tubo de rayos X de Cu, que se muestra en la figura 3.16. El proceso de orientación se realizó en dos etapas. En primer lugar, se pegó el cilindro de canto a un orientador con masilla térmica junto con algunos vidrios para darle rigidez estructural y se realizó un corte inicial aproximado a la dirección (331). El orientador es una pieza metálica que permite, por medio de tres tornillos, cambiar de manera fina la orientación del cristal y encontrar la orientación deseada en el goniómetro

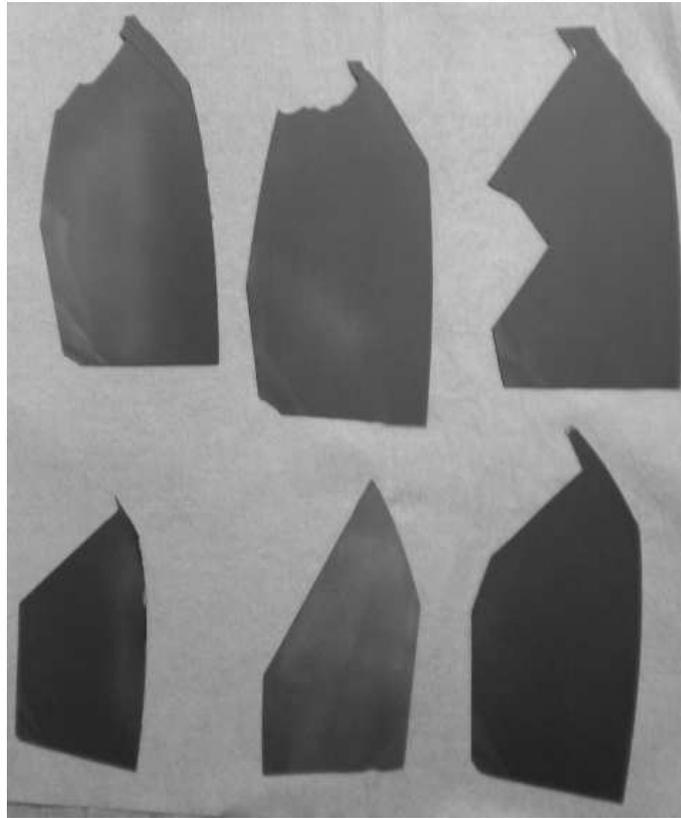


Figura 3.15: Láminas de Si(331) de 0,5 mm cortadas a partir de un tarugo de Si de 2". Sus formas irregulares son debidas a quebraduras en el proceso de corte. Su forma elíptica se debe al corte oblicuo sobre los cilindros.

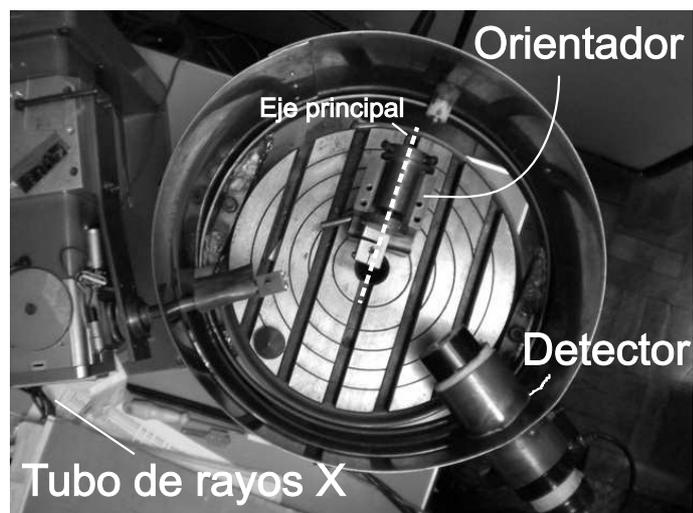


Figura 3.16: Goniómetro $\theta - 2\theta$. Se muestra el tubo de rayos X, el orientados ubicado al centro indicando su eje principal y el detector.

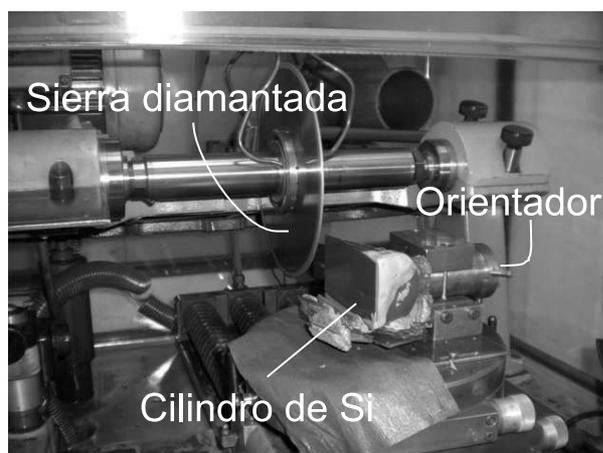


Figura 3.17: Máquina de corte. Se muestra la sierra diamantada de 200 mm de diámetro y 2,3 mm de espesor y el cilindro de Si ya cortado montado sobre el orientador.

para su posterior montaje en la máquina de corte. En segundo lugar, se despegó el cilindro de Si del orientador y se lo volvió a pegar de manera que la superficie del corte quedara de manera perpendicular a la dirección del eje principal del orientador. Se buscó la reflexión (331) alineando el cilindro de manera que el eje principal del orientador quedase perpendicular a los planos (331). De esta forma se garantiza que los cortes en la máquina sean a lo largo de estos planos. Luego se lo montó en la máquina de corte y se cortaron las 7 láminas. Los cortes se realizaron en la máquina Marca *Meyer & Burger* tipo TS3 usando una sierra circular diamantada de 200 mm de diámetro y 2,3 mm de espesor a 4000 RPM y refrigerada por aceite (ver figura 3.17). Una vez obtenidas las láminas se les realizó un pulido mecánico con alúmina y agua, una posterior limpieza con ácido sulfúrico durante 24 h y un pulido químico con una solución de 5% ácido fluorhídrico y 95% ácido nítrico durante 7 min. Una vez pulidas y limpias se les realizó un surcado por donde después serán quebradas. Se lo hizo por medio de una sierra diamantada de 0,4 mm de espesor y en las direcciones correspondiente a los planos de clivaje (110) (aproximadamente 70° una de otra) cada 1 mm y con 0,3 mm de profundidad. Luego, cada lámina fue pegada por su cara plana a un film tipo *contact* y fueron quebradas a lo largo de cada surco, para obtener pequeños cristales de Si orientados en la dirección (331). A continuación fueron pegados sobre un substrato de vidrio tipo *pyrex* concavo de radio aproximadamente 420 mm, de 100 mm de diámetro exterior y 20 mm de espesor. El pegado se realizó con un pegamento que fragua con luz UV presionando los pequeños cristales con una prensa y una superficie convexa de teflón para repartir uniformemente la fuerza sobre cada cristal. Se mantuvo bajo presión por 1 h mientras se iluminaba con luz UV. La disposición de las láminas sobre el substrato fue realizada buscando la mayor cobertura, sobre todo en la parte central. Al final del proceso se obtuvo un cristal esférico de Si(331) de radio (419 ± 3) mm con cristales en forma de rombo de $1,1 \times 1,6$ mm². El radio de curvatura fue medido tratándolo como un espejo cóncavo y se lo iluminó con luz visible buscando el lugar donde la distancia objeto es igual a la distancia imagen (distancia del radio de curvatura). La resolución del cristal analizador es de 8,5 eV en $V\text{-K}\beta_{1,3}$ calculada a partir de las expresiones (3.5) (3.13) y (3.14) con $h_{\parallel} = 1$ mm y $h_{\perp} = 3$ mm.

3.5.2. Si(100)

Con el objetivo de mejorar la resolución del cristal analizador de Si(100) que ya se contaba para medir el espectro $K\beta$ del Ni, se construyó otro a partir de una lámina comercial de Si(100). A esta lámina se le practicaron cortes en una sola dirección espaciados cada 1 mm para obtener finas tiras. El motivo por el cual se buscó un cristal analizador formado por finas tiras y no pequeños cristales fue que de esta forma se minimiza la contribución de c_{\parallel} de la resolución del cristal, mejorando considerablemente la resolución total. El procedimiento de construcción fue análogo al anterior con la ventaja que se partió de láminas comerciales. Pero debido a problemas en el pegado el resultado no fue bueno. Las tiras no se pegaron en centro del sustrato, se quebraron y se desorientaron, por esto se lo descartó. La razón por la cual sucedió este incidente puede ser debido a que la convexidad del teflón era menor que la concavidad del sustrato de vidrio y al momento del pegado las fuerzas se concentraron en el borde del sustrato y no llegaron al centro.

3.6. Adquisición y modelo de ajuste

El espectro $K\beta$ es una función continua de la intensidad emitida por una muestra en función de la energía ($I(E)$), pero para medirlo es necesario discretizarlo en n intervalos discretos ($I_i(E_i)$, $i = 1 \dots n$). El proceso de adquisición de $I_i(E_i)$ en los espectrómetros en retrodifracción se realiza girando el analizador (cambiando θ_B) en cada punto y deteniéndose un tiempo necesario para el conteo de fotones. El detector que realiza el conteo debe moverse sincronizadamente con el analizador de manera que siga el haz difractado. En el *espectrómetro GEAN*, esto se realiza haciendo girar el ángulo del goniómetro que controla el detector el doble del ángulo que gira al analizador. En el *espectrómetro LNLS* se logra a partir de una relación lineal entre el movimiento del analizador y el traslador que acciona el péndulo del detector. La relación se encuentra realizando dos focalizaciones en la ventana del detector con luz visible proveniente de la muestra y reflejada por el analizador. El resultado final de un proceso de adquisición es una tabla de datos donde hay una columna con pasos del motor que controla el cristal analizado, otra con las cuentas del detector y otra con las cuentas del detector monitor para el *espectrómetro LNLS* o el tiempo en cada posición en el *espectrómetro GEAN*. Estos datos necesitan un procesamiento para llevarlos $I_i(E_i)$. La E_i se calcula aplicando las ecuaciones (3.1) y (3.6),

$$E_i[\text{eV}] = \frac{12398,5}{2d_n[\text{Å}] \sin[\theta_R + \Delta\theta(p_R - p_i)]} \quad (3.15)$$

donde d_n es el espaciado interplanar de la reflexión utilizada, θ_R es el ángulo de Bragg de referencia correspondiente a la energía de la línea $K\beta_{1,3}$ del elemento analizado en estado metálico y 12398,5 es un factor de escala que tiene en cuenta c , h de la ecuación (). El parámetro p_i es el valor en pasos del motor del analizador en la posición i , el p_R es el valor de la posición del centro del pico en pasos de $K\beta_{1,3}$ para el elemento metálico de referencia y $\Delta\theta$ es el avance angular del analizador por cada paso del motor, dado por las características de construcción de cada espectrómetro ($\Delta\theta = 8,85$ seg. arc. para el *espectrómetro LNLS* y $\Delta\theta = 9$ seg. arc. para el *espectrómetro GEAN*). Para obtener I_i , en el caso del *espectrómetro LNLS*, se realiza dividiendo para i las cuentas del analizador por las del monitor; y en el caso del *espectrómetro GEAN*, las cuentas de detector se dividen por el tiempo de adquisición. La utilización de las cuentas del detector monitor en la normalización en el *espectrómetro LNLS* es para descontar la atenuación del haz incidente debido

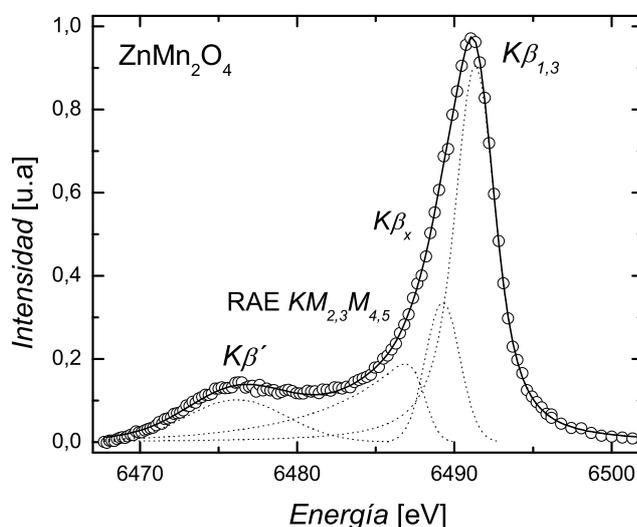


Figura 3.18: Espectro experimental de emisión de Mn- $K\beta$ para el compuesto $ZnMn_2O_4$. Se muestra sobre la región $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$ el modelo de ajuste para las líneas $K\beta'$, RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$, $K\beta_x$ y $K\beta_{1,3}$. Datos experimentales (o), curva de ajuste (—) y las 4 contribuciones de las curvas Voigt y EMG (···).

al tiempo de vida medio de los electrones en el anillo de almacenamiento del sincrotrón. En el espectrómetro GEAN no se monitorea el haz pues para todas las mediciones realizadas la intensidad se comprobó que el haz incidente puede ser considerado constante en el tiempo. Por último, para poder comparar los espectros se los normaliza a la altura de su máximo.

Una vez obtenidos los espectros se puede aplicar un modelo de ajuste teórico que represente el espectro experimental para extraer la información de cada línea que compone el espectro $K\beta$. La aplicación de los modelos varían en función de las condiciones en que fueron medidos los espectros, como la resolución y la estadística acumulada en cada intervalo. En el transcurso de esta tesis se aplicaron diversos modelos por las distintas condiciones en que se obtuvieron los espectros, aquí sólo se muestra a modo de ejemplo el modelo más completo que se implementó que corresponde al estudio del entorno químico de espinelas de Mn (ver capítulo 6). La resolución con la que se obtuvieron los espectros $K\beta$ fue de 1,3 eV para la Mn- $K\beta_{1,3}$. Para realizar el ajuste y evitar que el programa de ajuste asigne mucho peso a la línea $K\beta'$, el espectro $K\beta$ se lo dividió separándolo en dos regiones: $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$ y $K\beta''$ - $K\beta_5$. En la figura 3.18 se muestra el modelo de ajuste de la región $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$ compuesta por las líneas $K\beta'$, $K\beta_x$ y $K\beta_{1,3}$ y el pico asimétrico RAE. Para modelar cada línea hay que tener en cuenta que la función respuesta del espectrómetro se puede aproximar con una función Gaussiana ($G(E)$), cuyo ancho a media altura (FWHM), representa la resolución instrumental. Por otro lado, el comportamiento natural de cada línea se describe con una función Lorentziana ($L(E)$), cuyo ancho está relacionado con la vida media del estado ionizado. Entonces, la función que representa la forma de cada pico experimental está dada

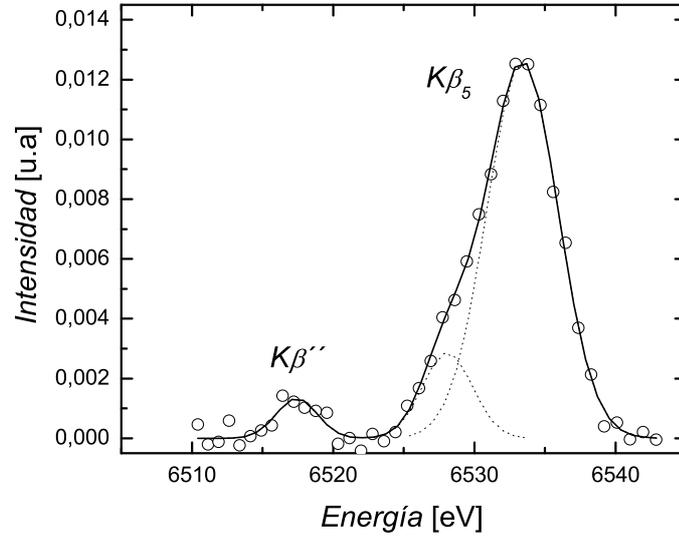


Figura 3.19: Espectro experimental de emisión de Mn-K β para el compuesto ZnMn₂O₄. Se muestra sobre la región K β ''-K β ₅ el modelo de ajuste para las líneas K β '' y K β ₅. Datos experimentales (\circ), curva de ajuste (—) y las 3 contribuciones de las curvas Voigt (\cdots).

por la convolución de una función Lorentziana y una Gaussiana, es decir una función de Voigt,

$$V(E) = (G * L)(E) = \frac{A\tau}{2\pi\sqrt{\pi}\sigma^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\frac{\tau^2}{2\sigma^2} + \left(\frac{E-E_0}{\sqrt{2\sigma}} - t\right)^2} dt \quad (3.16)$$

donde A es el área total y E_0 es el centro de la función Voigt ($V(E)$), y σ y τ corresponden a los anchos gaussiano y lorentziano respectivamente. Al pico RAE se lo modeló con una función EMG(E) que es una convolución entre una exponencial que modela la probabilidad de un proceso RAE y la función gaussiana de respuesta del espectrómetro,

$$\text{EMG}(E) = \frac{A}{2\pi\sigma\kappa} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{(E-E_0-t)^2}{2\sigma^2}\right) \exp\left(-\frac{t}{\kappa}\right) dt \quad (3.17)$$

donde A es el área de la función EMG(E), E_0 es el centro del pico gaussiano y κ indica que tan rápido decae la función. Usando estas funciones, el procedimiento de ajuste el ajuste se realiza con un programa de que busca minimizar las diferencias entre el espectro modelado y el experimental teniendo en cuenta que:

- hay que restar un fondo lineal y colocar cada pico en una posición cercana a su línea correspondiente,
- se debe fijar el ancho gaussiano del pico correspondiente a la K β _{1,3} con la resolución instrumental calculada por medio de la ecuación (3.5) y posicionar el pico RAE relativo a la K β _{1,3} de acuerdo a la energía de ionización $M_{4,5}$ dada por Bearden y Burr [33] (para el Mn $E(M_{4,5}) = 3,3$ eV). Los anchos gaussianos de las demás líneas dejarlos libre debido a que sobre la K β ' y K β _x no hay una sola línea sino que hay un multiplete de líneas viéndose como una línea ancha.

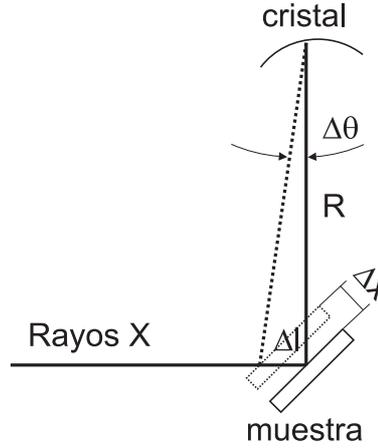


Figura 3.20: Error de enrase. Se muestra la variación en el ángulo de Bragg ($\Delta\theta$) debido a un apartamiento de la posición de la muestra por un error de enrase (Δx).

El modelo de ajuste de la región $K\beta''$ - $K\beta_5$, mostrado en la figura 3.19, es similar al anterior, primero se le resta un fondo lineal para descontar la $K\beta_{1,3}$ y se ajustan tres funciones Voigt con anchos libres, dos para la $K\beta_5$ y uno para la $K\beta''$. A partir de estos ajustes, se pueden obtener para cada función usada, su posición, intensidad, ancho, etc. las cuales serán usadas para la caracterización del entorno químico.

Se pueden obtener otros parámetros del espectro $K\beta$ sin necesidad de hacer ajuste de funciones teóricas. Por ejemplo, Glatzel *et al.* [53] utilizó el primer momento (M1) para investigar la correlación entre el estado de oxidación y cambios de energía de la $K\beta_{1,3}$. El M1 puede ser interpretado como el “centro de masa” del pico y está dado por:

$$M1 = \frac{\sum E_i I_i}{\sum I_i}, \quad (3.18)$$

donde el rango de la sumatoria se define buscando minimizar la influencia de los otros picos sobre el cual se está calculando el M1. El error que presenta este parámetro es debido principalmente a errores en el enrase de la muestra en el portamuestra, de acuerdo a la figura 3.20. Se estima que debe ser menor a 0,1 mm, entonces para una geometría 45° - 45°

$$\Delta\theta \approx \frac{\Delta l}{R} = \frac{\sqrt{2}\Delta x}{R}, \quad (3.19)$$

donde R es el radio de curvatura del analizador. Usando la ecuación 3.5, y despreciando $\Delta d/d$, se obtiene el error en energía debido al enrase

$$\Delta E = \frac{\Delta x}{R} \frac{\sqrt{2}}{\tan\theta_B} E. \quad (3.20)$$

Otro parámetro útil que se puede obtener de los espectros $K\beta$ es el *IAD*, propuesto por Vankó *et al.* [54], buscando un parámetro para caracterizar el estado de espín intermedio en compuestos de Fe^{2+} , Fe^{3+} y Co^{2+} . Sean $h(E)$ y $l(E)$ las funciones espectrales de los correspondientes estados de alto y bajo espín, respectivamente, normalizadas al área y centradas en el M1. Usando estas funciones, el *IAD* de una transición completa de espín se define por

$$IAD_{HL} = \int |h(E) - l(E)| dE, \quad (3.21)$$

integrando sobre toda la region $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$. Un espectro $s(E)$ en un estado intermedio puede pensarse como una combinación lineal de estados de alto y bajo espín

$$s = \gamma_{HS}h + (1 - \gamma_{HS})l \quad (3.22)$$

donde γ_{HS} es la fracción de alto espín. La diferencia con el espectro de referencia de bajo espín es

$$s - l = \gamma_{HS}(h - l), \quad (3.23)$$

entonces el $IAD(s)$ para este espectro es:

$$IAD(s) = \int |s(E) - l(E)|dE = \gamma_{HS}IAD_{HL}, \quad (3.24)$$

el cual es proporcional a γ_{HS} . Por lo tanto, el parámetro IAD es una buena medida del estado de espín. Notar que el espectro de referencia puede ser también el espectro de alto espín o un estado intermedio. Se puede extender este análisis, buscando sólo la comparación con un espectro de referencia (I_{ref}) con estado $S = S_{ref}$ y calcularlo para distintos espectros para ver la dependencia con el espín. Las ventajas principales del tratamiento a través del IAD es que se utiliza la información de todo el espectro, no requiere realizar ningún ajuste espectral y los datos experimentales necesitan poca preparación antes de realizar el cálculo (sólo hay que centrarlos en M1 y normalizarlos al área total de cada espectro). Además es independiente del usuario y del conocimiento previo que tenga de las contribuciones del espectro. Sin embargo, este parámetro requiere medidas experimentales que tengan rigurosamente todas las mismas condiciones experimentales, por lo que no es recomendable aplicarlo en experimentos medidos con distintos montajes. En esta tesis se usó tanto los modelos de ajustes como cálculos del M1 y del IAD (cuando fue posible) para ver los efectos del entorno químico en el espectro $K\beta$ en metales de transición.

Capítulo 4

Estudio de alta resolución de las líneas $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$ en compuestos de Mn

4.1. Introducción

En este capítulo se presentan espectros $K\beta$ de alta resolución medidos con el *espectrómetro LNLS* de distintos compuestos de Mn y se investiga la dependencia de las características espectrales de las líneas $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$ con el entorno químico. Se prestó especial atención a la dependencia de la energía de la línea $K\beta'$ con el espín efectivo $3d$ y la carga neta sobre el Mn en compuestos de Mn^{2+} . Los resultados fueron publicados en una revista internacional [55].

Manganeso es el 11^o elemento en términos de abundancia en la corteza terrestre. Sus estados redox van desde 0 a 7+, siendo los estados divalente, trivalente y tetravalente los más comunes en la industria y en materiales de interés geológico, biológico y químico. En los últimos tiempos los óxidos de manganeso han ganado mayor interés debido a la fuerte correlación electrónica que poseen [56], lo que produce fenómenos como la magnetorresistencia colosal y estructuras magnéticas exóticas. Como se mencionó en la sección 2.5.2, para compuestos de Mn^{2+} , con 5 electrones desapareados $3d$, la región principal $K\beta$ se separa en multipletes sobre una región de alrededor de 15 eV mayormente compuesto por la línea de diagrama $K\beta_{1,3}$ y una línea satélite menos intensa $K\beta'$ a energía menor. Peng *et al.* [11] explica satisfactoriamente esta estructura de multiplete usando un modelo de interacción de intercambio $3p3d$. De acuerdo a este modelo el origen de estas líneas es debida a la orientación relativa entre el espín del hueco $3p$ y los espines $3d$. En el caso de antiparalelo (término 7P) da origen a la línea $K\beta_{1,3}$, en el caso paralelo (término 5P) a la línea $K\beta'$ y si un electron $3d$ cambia su espín da origen a la línea $K\beta_x$.

4.2. Experimental

Se estudiaron diferentes compuestos comerciales de Mn en forma de finos polvos por medio de espectroscopía de emisión $K\beta$ de alta resolución. Los compuestos estudiados fueron: MnX_2 ($X = Cl, F, O$), MnX ($X = O, S, Se$), Mn_2O_3 , MnF_3 , $MnSO_4$, $MnCO_3$, $KMnO_4$ y K_2MnO_4 . Los polvos se compactaron en torno a 1 GPa presión constante para formar pastillas. Se utilizó el *espectrómetro LNLS* usando como cristal analizador Si(110). El barrido en energías se realizó barriendo el analizador en pasos de 0,6 eV alrededor de la línea de emisión Mn- $K\beta_{1,3}$ sólo en la región $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$. El ángulo de Bragg del analizador correspondiente a la línea Mn- $K\beta_{1,3}$ es

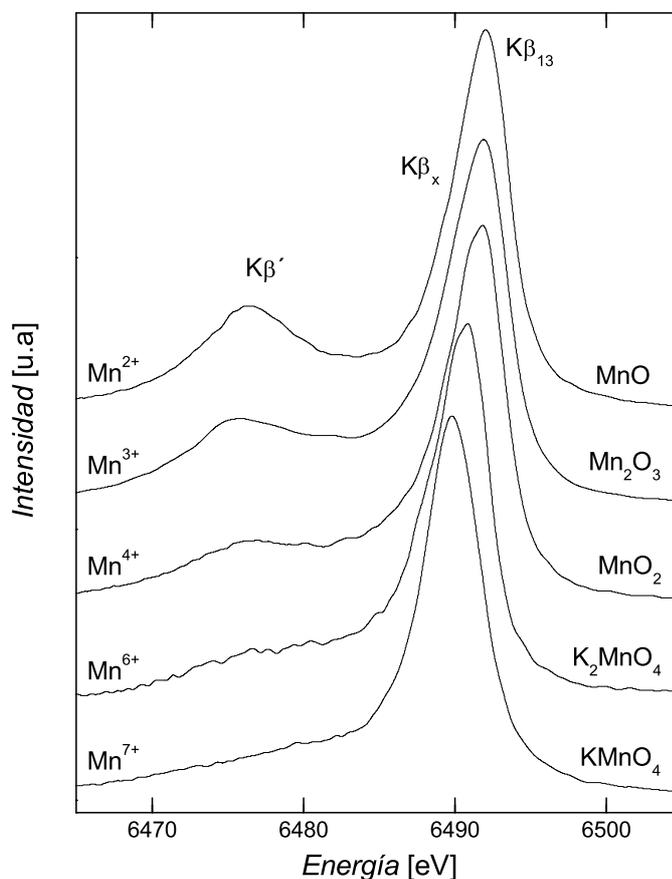


Figura 4.1: Espectros de emisión experimental de Mn- $K\beta$ para compuestos de Mn-O. Se muestran los estados de oxidación para cada compuesto y se indican las líneas $K\beta'$, $K\beta_x$ y $K\beta_{1,3}$.

84,30° para la reflexión Si(440) y la resolución en energía para esta línea fue de 2,4 eV (ver sección 3.2). Se calibró la energía relacionando la posición del pico Mn- $K\beta_{1,3}$ con la posición dada por el trabajo de Bearden [10] ($E(\text{Mn-}K\beta_{1,3}) = 6490,45 \text{ eV}$). El tiempo de adquisición total para cada espectro fue de alrededor 600 s. Cada espectro se normalizó a la intensidad incidente a fin de tener en cuenta las fluctuaciones del haz incidente. La figura 4.1 muestra los espectros experimentales normalizados de los compuestos Mn-O estudiados (compuestos donde el Mn tiene al O como primer vecino). A los espectros $K\beta$ de los compuestos de Mn se les substrajo un fondo lineal y se ajustaron tres funciones Voigt representando los picos $K\beta'$, $K\beta_x$ y $K\beta_{1,3}$. La resolución experimental caracterizó al ancho gaussiano de las funciones Voigt. El ajuste obtenido para MnF_2 , junto con el cálculo teórico, realizados con el modelo de multipletes [11], se muestran en la figura 4.2.

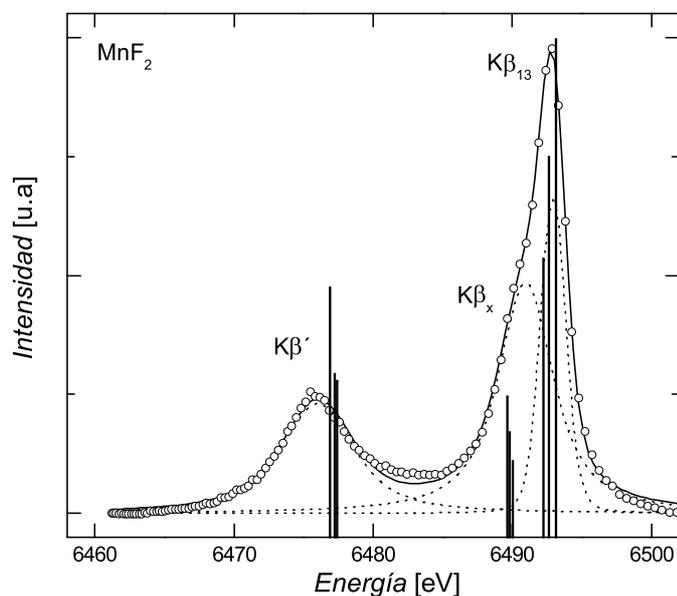


Figura 4.2: Espectro de emisión $K\beta$ de MnF_2 . Datos experimentales (\circ), curva de ajuste (—) y las 3 contribuciones de las curvas Voigt (\cdots). Las líneas verticales muestran las líneas de emisión teóricas [11].

4.3. Resultados y discusiones

4.3.1. Línea $K\beta_{1,3}$

Como se mostró en la sección 3.6 y tal como fue propuesto por Glatzel *et al.* [53], el primer momento (M1) de un pico que tiene una estructura compleja es un buen parámetro para investigar, entre otros aspectos, cambios de energía de la $K\beta_{1,3}$ en distintos compuestos. Vankó *et al.* [54] demostraron que la integral del valor absoluto de la diferencia de cualquier espectro con un espectro de referencia (IAD, ecuación 3.24), también puede ser un buen parámetro para la caracterización espectral. Sin embargo, este parámetro requiere medidas experimentales que tengan rigurosamente todas las mismas condiciones experimentales y para los datos correspondientes a este capítulo no se cumple esta condición porque fueron obtenidos en distintas tandas de mediciones. Se calculó el primer momento de la línea $K\beta_{1,3}$ en cada compuesto de Mn (M1- $K\beta_{1,3}$) en un intervalo de energía [6485-6495] eV. Este intervalo incluye la mayor parte del pico principal $K\beta_{1,3}$ y reduce al mínimo la influencia de la estructura $K\beta'$. El M1- $K\beta_{1,3}$ obtenido en compuestos de Mn con diferentes estados de oxidación se muestra en la figura 4.3. Las barras de error experimental tienen en cuenta tanto el error estadístico como la inexactitud de posicionamiento de las muestras (estimado en 0,1 mm) sobre el círculo de Rowland. Como se puede observar en la figura 4.3, el M1- $K\beta_{1,3}$, tiene un comportamiento decreciente con el estado de oxidación del Mn. Hay dos factores que están involucrados en el cambio $K\beta_{1,3}$ con el estado de oxidación: uno es la influencia del cambio en el apantallamiento externo debido a la redistribución de carga de los electrones de valencia y el otro es la interacción de los electrones externos no apareados con los de la capa interior ionizada. Sin embargo, varios autores [1, 57–60] han demostrado que la línea $K\beta_{1,3}$ se mueve hacia bajas energías principalmente por una reducción en la interacción intercambio $3p3d$, como consecuencia

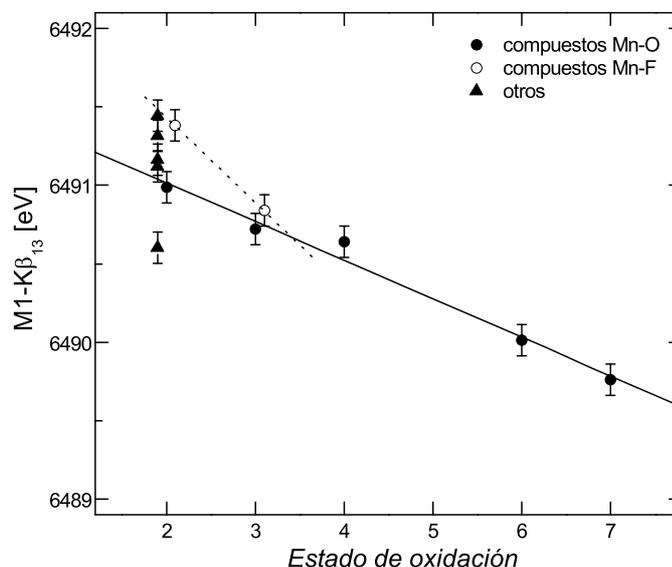


Figura 4.3: Primer momento de la línea $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Se muestra un ajuste lineal para los compuestos Mn-O (—) y Mn-F (···). Los otros compuestos en orden ascendente de $M1-K\beta_{1,3}$ son: MnSe, MnS, MnCl₂, MnCO₃, MnSO₄, que están ligeramente corridos en x para hacerlos más visibles. Lo mismo ocurre con los compuestos Mn₂O₃ y MnF₃

de un menor número de electrones no apareados $3d$. El momento angular de la vacancia $3p$ y su interacción de intercambio con los electrones $3d$ hace que en el estado inicial, la vacancia $3p$ sea sensible a la cantidad de electrones no apareados $3d$. Cuando el estado de oxidación disminuye, aumenta el desdoblamiento de intercambio y las satélites se mueven más lejos del centro. Como el centro de gravedad $K\beta$ es independiente de la valencia [59, 61], el pico principal se desplaza un poco más en la dirección opuesta, resultando el corrimiento efectivo de la $K\beta_{1,3}$.

Para compuestos Mn-O, el $M1-K\beta_{1,3}$ muestra un cambio de $(0,25 \pm 0,02)$ eV por cada incremento unitario de estado de oxidación. En el caso de los fluoruros (compuestos Mn-F), si bien se midieron sólo dos compuestos, se puede observar que al aumentar el estado de oxidación, el cambio de $M1-K\beta_{1,3}$ hacia energías más bajas parece ser del orden de 2 veces mayor al de compuestos Mn-O. En los compuestos más iónicos, los electrones de valencia se encuentran más localizados, la carga $3d$ efectiva aumenta y aumenta el espín neto $3d$ resultando valores más altos de desdoblamiento de intercambio. Estos resultados están en buen acuerdo con observaciones Glatzel y Bergmann [1]. Para compuestos de Mn^{2+} , en la figura 4.3, se puede observar una notable dispersión de los valores de $M1-K\beta_{1,3}$, por lo tanto el átomo ligando también influye en la $K\beta_{1,3}$.

4.3.2. Línea $K\beta'$

Varios modelos teóricos se han utilizado para describir el origen de la línea satélite $K\beta'$ en metales de transición, tal como se mostró en la sección 2.5.2. Dos de ellos son ampliamente utilizados, el primero involucra efectos de interacción de intercambio entre los electrones no apareados en el estado final $3p^5$ y el orbital parcialmente lleno $3d$ [11, 17, 36, 60, 62], mientras que el otro se basa en efectos de transferencia de carga [35, 63]. Basado en el modelo simple de interacción de in-

tercambio $3p3d$ propuesto por Tsutsumi *et al.* [17], la línea satélite $K\beta'$ no debe aparecer cuando no hay electrones en el nivel $3d$. Sin embargo, en el espectro experimental para compuestos de Mn^{7+} se puede observar una pequeña contribución en la parte de baja energía de la línea principal $K\beta_{1,3}$ (ver figura 4.1). Investigaciones más recientes basadas en este modelo han mejorado significativamente la predicción de espectro $K\beta$ [36, 64, 65]. Von dem Borne *et al.* [65] mostraron que los espectros de fotoelectrones $3p$ en átomos libres de metales de transición se predicen correctamente por los mecanismos de interacción de configuraciones. Estos autores también establecen que para los elementos metálicos en estado sólido y sus compuestos, los efectos de la interacción de intercambio siguen siendo significativos, pero son suavizados por ensanchamiento de tiempo de vida media, por efectos de multiplete teniendo en cuenta acoplamiento espín órbita y por efectos de estado sólido. Además, fue observado por algunos autores [17, 34, 36, 62, 66] a partir de la comparación de los datos experimentales que las predicciones simples del modelo de interacción de intercambio $3p3d$ [17] sobreestima la intensidad $K\beta'$ (ver ecuación (2.24)). Esta sobrestimación se debe al hecho de que este modelo no tiene en cuenta completamente los efectos intra-atómicos, como los acoplamientos de momento angular [53, 65, 67]. Investigaciones más recientes basadas en el modelo de multiplete, incluyendo los efectos de correlación electrónica [36, 65], mejoran considerablemente la descripción de la intensidad $K\beta'$.

Por otro lado, el modelo de transferencia de carga de Kawai *et al.* [35] parece describir bien el espectro de emisión $K\beta$ en compuestos conocidos como de transferencia de carga (CT), generalmente son compuestos de metales de transición con $Z \geq 25$. Los resultados dados por el modelo de Kawai *et al.* [35] para compuestos de Níquel se obtuvieron mediante la suma de diferentes transiciones desde los estados inicial con factores relacionados con su ocupación relativa. La mayoría de compuestos de metales de transición con $Z \leq 25$ se comportan como aisladores de Mott Hubbard (MH) y sólo es necesario la teoría multiplete para describir las características espectrales.

Al medio de los metales de transición se encuentra el Mn, y por ejemplo compuestos de Mn^{2+} son considerados en un régimen intermedio entre el CT y aisladores tipo MH. Peng *et al.* [11] llegó a la conclusión de que los efectos de transferencia de carga en el proceso de fluorescencia para compuestos de Mn^{2+} no son significativos, lo cual es cierto para MnF_2 ya que es un aislante MH [68]. En el caso de MnO , no hay un consenso acerca de su comportamiento. Lad y Henrich [69] afirman que MnO es un aislante CT, mientras que los cálculos efectuados por Kotani [70] sugieren que MnO es un aislante MH. Estudios precisos *ab initio* [56] caracteriza al MnO como un compuesto MH/CT intermedio. La situación es más clara para los óxidos de Mn^{3+} y Mn^{4+} , que pertenecen al tipo de compuestos CT [59]. Oh *et al.* [68] encontraron que los efectos de transferencia de carga se hacen más importantes a medida que disminuye la electronegatividad del ligando. Por lo tanto, el compuesto $MnSe$ sería más afectado por los efectos de transferencia de carga que el MnF_2 . Suzuki *et al.* [71], utilizando el método discreto variacional DV- $X\alpha$, clasificó los compuestos de metales de transición a partir de cálculos del espín efectivo $3d$, antes y después de la creación de una vacancia $1s$. Señalaron que después de la creación del hueco $1s$, el espín $3d$ se conserva para los compuestos de Ti a Mn (compuestos MH), y cambia para los compuestos de Mn a Cu (compuestos CT), observando también que los compuestos Mn se encuentran en una región intermedia entre CT y MH. Una descripción más precisa de los espectros de compuestos de Mn se podría obtener considerando la interacción de intercambio, los efectos de transferencia de carga y todos los estados intermedios poblados $1s$, pero escapa al objetivo de esta tesis.

El pico ancho $K\beta'$ se presenta en la parte de baja energía de la línea principal $K\beta_{1,3}$ y se hace más notable para los estados de oxidación bajos (ver figura 4.1). La energía de la línea satélite $K\beta'$ respecto a la línea principal $K\beta_{1,3}$ ($\Delta E'$) disminuye linealmente con el estado de oxidación, como

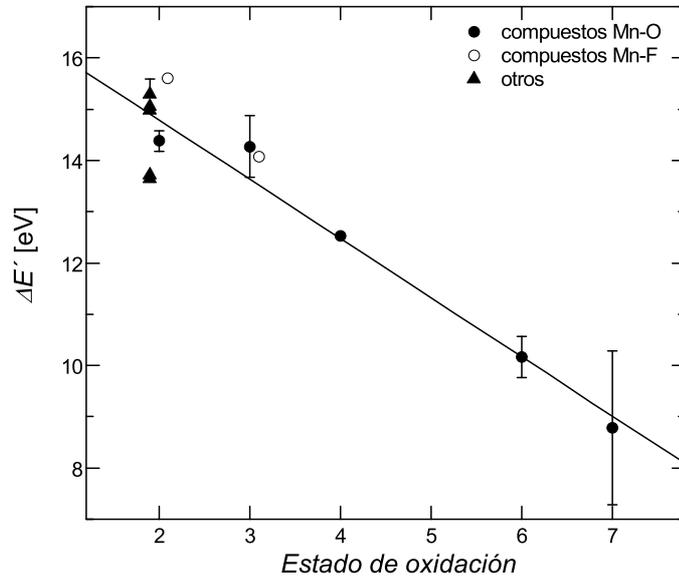


Figura 4.4: Energía de la línea $K\beta'$ relativa a la línea $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Se muestra un ajuste lineal para los compuestos Mn-O (—). Los otros compuestos de Mn^{2+} en orden ascendente de $\Delta E'$ son: MnSe, MnS, MnCl₂, MnCO₃, MnSO₄. Algunos compuestos de Mn^{2+} y Mn^{3+} están ligeramente corridos en x para hacerlos más visibles.

se muestra en la figura 4.4 para los compuestos de Mn-O. Si bien hay un comportamiento lineal de $\Delta E'$ con el estado de oxidación (proporcional al espín nominal S), esta dependencia funcional con S no es predicha por el modelo simple de interacción de intercambio [17]. El comportamiento que se encuentran para los compuestos de Mn-O está de acuerdo con lo señalado por otros autores [1, 13]. En la figura 4.4, se puede ver una dispersión notable en los compuestos de Mn^{2+} . MnF₂ y MnSe son los extremos de esta dispersión: presentan el $\Delta E'$ mayor y menor, respectivamente, lo que coincide con la ionicidad de los ligandos F y Se. Tyson *et al.* [60] y Glatzel y Bermann [1] sostienen que esta dispersión se debe al grado de covalencia del compuesto, como consecuencia de alteraciones en la estructura molecular producida por los diferentes aniones. Para estudiar esta dependencia, se realizaron cálculos de densidad funcional para determinar la carga neta de Mn (íntimamente relacionado con el carácter covalente) y el espín efectivo $3d$ del Mn. Fue necesaria la colaboración del Dr. C. G. Sánchez quien realizó cálculos *ab initio* autoconsistentes con el programa SIESTA. En la referencia [55] se muestran los detalles de la metodología utilizada. La carga neta de un átomo A (N_A) se calcula a partir de la diferencia entre el número atómico Z_A y la suma de las poblaciones orbitales de Mulliken [20] del átomo dado (ver sección 2.4):

$$N_A = Z_A - \sum_{i \in A} \sum_l f_l P_i^l \quad (4.1)$$

donde P_i^l es la población de i -ésimo OA en el l -ésimo OM y f_l es la ocupación del l -ésimo OM. El espín efectivo $3d$ S_{ef} se calculó como la mitad de la diferencia entre las poblaciones de Mulliken con espín hacia arriba y espín hacia abajo del orbital d del átomo dado,

$$S_{ef} = \frac{1}{2} \left[\sum_l f_l P_{3d}^{l\uparrow} - \sum_l f_l P_{3d}^{l\downarrow} \right] \quad (4.2)$$

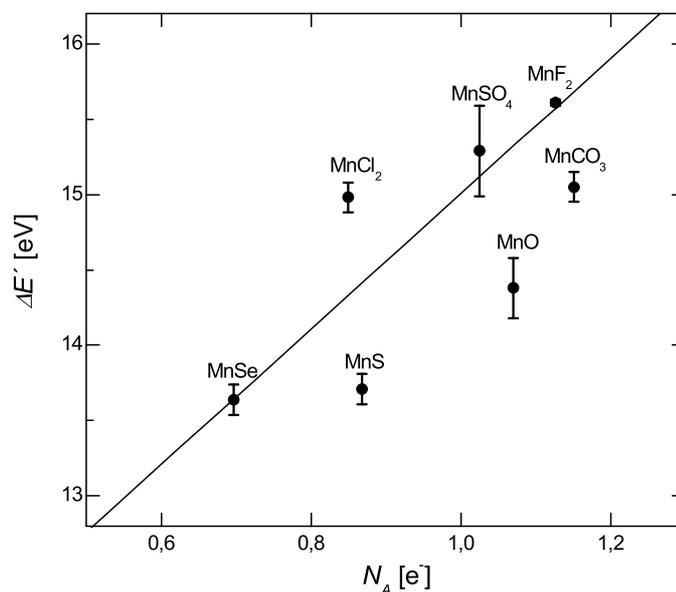


Figura 4.5: Energía de la línea $K\beta'$ relativa a la línea $K\beta_{1,3}$ en función de la carga neta del Mn para compuestos de Mn^{2+} . Se muestra un ajuste lineal.

donde $P_{3d}^{l\uparrow}$ y $P_{3d}^{l\downarrow}$ son las poblaciones del OA $3d$ en el l -ésimo OM correspondientes a espín hacia arriba y hacia abajo respectivamente.

La energía relativa $\Delta E'$ para compuestos de Mn^{2+} como función de la carga neta efectiva del Mn y el espín efectivo $3d$ se muestran en la figura 4.5 y 4.6 respectivamente. Mientras que se observa en la figura 4.5 un comportamiento creciente de $\Delta E'$ con gran dispersión con la carga neta del Mn, una clara tendencia lineal creciente se puede ver cuando $\Delta E'$ se considera función del espín efectivo $3d$ del Mn (figura 4.6). Estos resultados están de acuerdo a lo propuesto por Tyson *et al.* [60] y Glatzel y Bermann [1], que sugieren una correlación entre $\Delta E'$ y el enlace químico.

En la figura 4.1, la estructura $K\beta'$ desaparece para los estados de oxidación más altos, lo cual es confirmado por el comportamiento decreciente con el estado de oxidación presentado por la intensidad $K\beta'$ respecto a la intensidad total de la región principal $K\beta$ ($IK\beta'$) que se muestra en la figura 4.7. Existen grandes discrepancias entre los datos experimentales mostrado en este capítulo y los presentados por otros autores, tanto para las intensidades experimentales como la tendencia general de la $IK\beta'$. Glatzel y Bergman [1], y Gambin y Urch [13] encontraron también una tendencia lineal decreciente, pero los valores de intensidad son muy diferentes. Por otro lado, los datos publicados por Sakurai *et al.* [16] no muestran un comportamiento claro con el espín efectivo $3d$ del Mn. Los grandes errores experimentales asignados a la intensidad relativa se deben principalmente al procedimiento de ajuste utilizado. Sólo se confirma la tendencia decreciente de la $IK\beta'$ para los compuestos de Mn-O con el estado de oxidación tal como proponen Tsutsumi *et al.* [17], ya que, como se señaló anteriormente, sus valores calculados sobre las intensidades sobreestima la de los datos experimentales. En cuanto a los compuestos de Mn^{2+} , la $IK\beta'$ muestra una tendencia creciente en función el espín efectivo $3d$ del Mn, como se muestra en la figura 4.8. Se observa una dispersión similar a la encontrada para el parámetro $\Delta E'$ (ver figura 4.6), pero con grandes errores experimentales. El parámetro $IK\beta'$ es el más afectado por los criterios de ajuste, puesto que la línea $K\beta'$ se superpone con la $K\beta_{1,3}$ (en particular para los estados de oxidación más alto), y su decon-

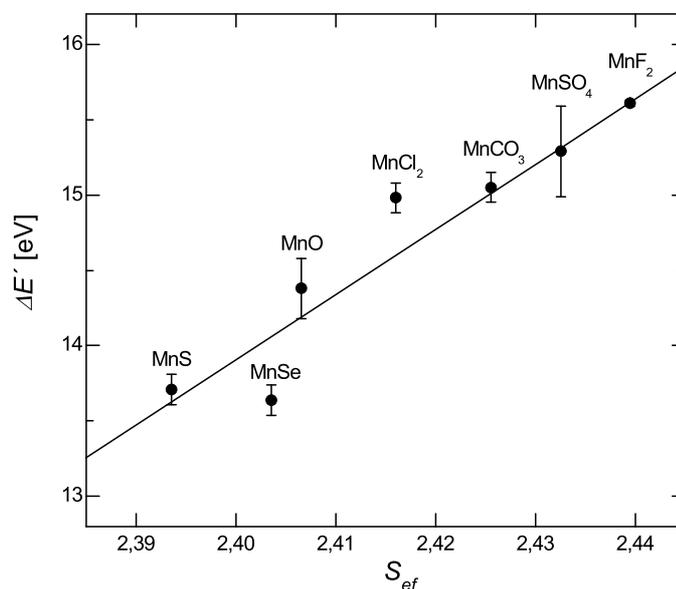


Figura 4.6: Energía de la línea $K\beta'$ relativa a la línea $K\beta_{1,3}$ en función del espín efectivo $3d$ del Mn para compuestos de Mn^{2+} . Se muestra un ajuste lineal.

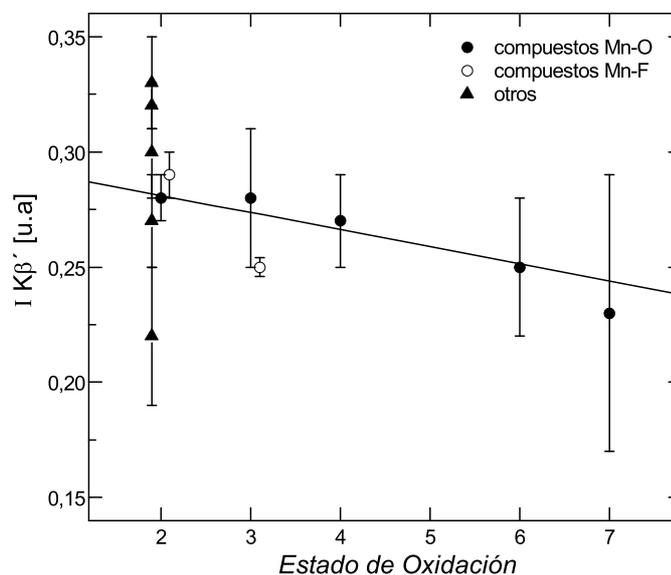


Figura 4.7: Intensidad de la línea $K\beta'$ relativa a la intensidad total de la región $K\beta$ (línea $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$) en función del estado de oxidación. Se muestra un ajuste lineal para los compuestos Mn-O (—). Los otros compuestos de Mn^{2+} en orden ascendente de $IK\beta'$ son: MnSe, MnS, MnCl₂, MnCO₃, MnSO₄. Algunos compuestos de Mn^{2+} y Mn^{3+} están ligeramente corridos en x para hacerlos más visibles.

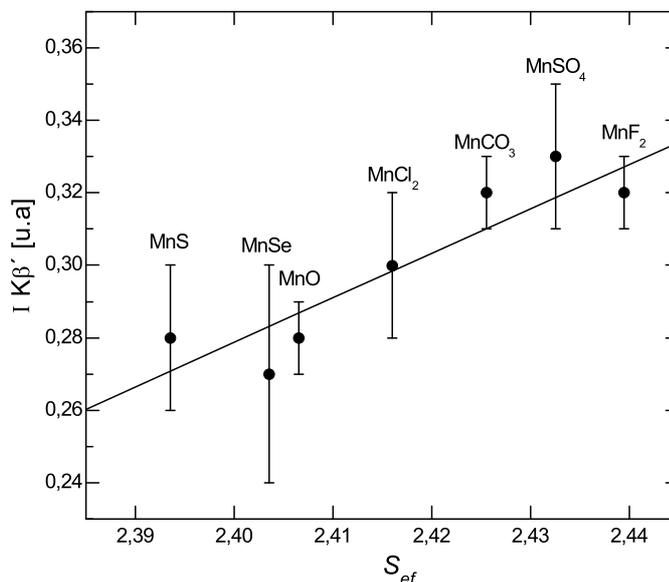


Figura 4.8: Intensidad de la línea $K\beta'$ relativa a la intensidad total de la región $K\beta$ (línea $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$) en función del espín efectivo $3d$ para compuestos de Mn^{2+} . Se muestra un ajuste lineal.

volución es muy influenciada por la metodología de ajuste, junto con la calidad de los espectros medidos (estadísticas, resolución, etc.). Teniendo en cuenta las grandes incertidumbres asociadas con la intensidad de esta línea, se puede concluir usando este modelo de ajuste el parámetro $IK\beta'$ no es muy apropiado para el análisis de estado de oxidación.

4.4. Conclusiones

Se midieron espectros $K\beta$ de Mn de alta resolución con el *espectrómetro LNLS* en distintos compuestos simples para el estudio de la influencia del entono químico en la región $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$. Luego del análisis de los espectro se puede concluir que el primer momento de la línea principal $K\beta_{1,3}$ se corre hacia energías menores a medida que aumenta la valencia del Mn. Los principales responsables de este comportamiento son las contribuciones de los multipletes. La tendencia general del cambio de energía de $K\beta'$ con respecto a la línea principal ($\Delta E'$) es aumentar con el espín nominal $3d$ del metal. Para los compuestos con el mismo espín nominal este parámetro muestra una dispersión significativa.

A fin de estudiar la dispersión para los compuestos Mn^{2+} , se realizaron cálculos de densidad funcional para determinar la carga neta y el espín efectivo $3d$ del Mn. Se encontró que $\Delta E'$ está relacionado con la covalencia del Mn, conectada con el número de electrones $3d$. Pero una relación lineal más clara se encontró cuando el $\Delta E'$ se considera como una función S_{ef} del Mn. El comportamiento creciente de este cambio con el espín efectivo $3d$ se ha explicado satisfactoriamente por otros autores en términos del mecanismo de interacción de intercambio. Además, la intensidad relativa de la $K\beta'$ muestra una tendencia creciente en función del espín efectivo $3d$. Este parámetro espectral muestra una dispersión similar a la encontrada para $\Delta E'$, pero con grandes errores experimentales.

Capítulo 5

Caracterización de óxidos de cromo

5.1. Introducción

En este capítulo se muestran espectros $K\beta$ de alta resolución de óxidos de Cr. Los datos experimentales fueron analizados con el objetivo de caracterizar la dependencia de la energía y las intensidades de las líneas espectrales con el estado de oxidación. Los datos fueron interpretados usando la teoría de orbitales moleculares mediante cálculos realizados con el programa DV- $X\alpha$ [3]. Se midió la emisión $K\beta$ para Cr^{4+} para mostrar su comportamiento en términos de los otros óxidos de Cr más comunes (Cr_2O_3 y CrO_3) y para discernir las discrepancias concernientes a los parámetros espectrales de otros trabajos.

Se trabajó en colaboración con la Dra. E. V. Pannunzio Miner y el Lic. A. L. Cappelletti que sintetizaron el óxido de Cr (IV) y lo caracterizaron por difracción de rayos X. Los resultados de este capítulo fueron publicados en una revista internacional [31].

El Cromo se encuentra principalmente en dos estados de oxidación en la naturaleza, como iones Cr^{3+} y Cr^{6+} . El Cr^{6+} es tóxico para la mayoría de los organismos, es cancerígeno y causa irritación. Es 100 veces más tóxico que el Cr^{3+} . El ion Cr^{4+} es mucho menos común que los anteriores y ha sido de interés durante los últimos años desde que se encontró que el CrO_2 es un material ferromagnético semimetálico [72]. Ha sido usado, entre otras aplicaciones, en memorias para computadoras, sensores de velocidad, sensores de lectura para unidades de discos magnéticos y para grabados magneto-ópticos [73]. Recientemente su magnetoresistencia ha sido bien establecida [74] y es uno de los compuestos más prometedores para el desarrollo de una nueva generación de dispositivos de espintrónica [75]. Sin embargo, existen algunas limitaciones relacionadas con su síntesis y grado de pureza, debido a su carácter metaestable causando dificultades en su uso tecnológico.

El estudio de los aspectos espectroscópicos del Cr^{4+} , junto con estudios sobre el Cr^{3+} y Cr^{6+} , es interesante desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas, pues un completo estudio mediante la espectroscopía de estos iones permite la caracterización del entorno químico del Cr, como el estado de oxidación, el tipo de ligando y distancia de enlace en en múltiples compuestos. Además, es interesante porque usando la espectroscopía $K\beta$ es posible investigar la estabilidad del Cr^{4+} en diferentes estructuras.

5.2. Experimental

Se estudiaron diferentes óxidos de Cr mediante la espectroscopía $K\beta$ de alta resolución. Se utilizaron muestras comerciales de Cr, Cr_2O_3 y CrO_3 de alta pureza, de 99,9 %, 99,5 % y 99,998 % respectivamente. El CrO_2 fue sintetizado y caracterizado por difracción de rayos X por la Dra. Pannunzio Miner y el Lic. Cappelletti. Los detalles de la síntesis junto con su caracterización por difracción de rayos X y el refinamiento Rietveld son mostrados en la referencia [31].

Para obtener los espectros $K\beta$, se utilizó como dispositivo experimental el *espectrómetro GEAN* con el cristal analizador Si(111). La reflexión utilizada fue (333) con un ángulo de Bragg correspondiente a la línea $K\beta_{1,3}$ del Cr de $85,86^\circ$. Como fuente de radiación incidente se usó todo el espectro emitido por un tubo convencional de rayos X de ánodo de Co operado a 35 mA y 40 kV. El espectro de alta resolución $K\beta$ fue obtenido realizando un barrido del analizador cada aproximadamente 0,35 eV de manera sincronizada con el detector. Con un haz de sección circular de haz de 7 mm^2 ¹, la tasa de conteo para la línea Cr- $K\beta_{1,3}$ fue de alrededor de 450 c/s y la relación señal fondo fue mejor que 35 para la línea $K\beta_{1,3}$. La resolución del espectrómetro, calculada de acuerdo a la sección 3.2 fue de 3,3 eV sobre la línea Cr- $K\beta_{1,3}$ y la calibración de la escala en energía se realizó usando la línea $K\beta_{1,3}$ del Cr^0 dada por Bearden [10] ($E(Cr-K\beta_{1,3}) = 5946,71 \text{ eV}$). Para calcular los parámetros espectrales, los espectros fueron normalizados al máximo de la intensidad $K\beta_{1,3}$. En la región $K\beta''$ - $K\beta_5$, se removió un fondo lineal y se ajustaron tres funciones Voigt para reproducir la forma espectral. Los errores experimentales se obtuvieron a partir de los ajustes.

5.3. Cálculos teóricos

Para interpretar los datos experimentales, se llevaron a cabo cálculos teóricos usando el método de orbitales moleculares Discreto Variacional $X\alpha$ (DV- $X\alpha$) (ver sección 2.4.1). Para realizar estos cálculos teóricos, es esencial conocer la simetría molecular, las distancias de enlace entre Cr-O y los ángulos de enlace O-Cr-O. Estos datos se obtuvieron de refinamientos Rietveld de patrones de difracción de rayos X del Cr metálico y de los óxidos de Cr.

Se realizaron cálculos teóricos del espectro de emisión $K\beta$ usando el concepto de estado de transición y aproximando el Cr_2O_3 y CrO_2 por *clusters* octaédricos (O_h) CrO_6^{9-} y CrO_6^{8-} , respectivamente; y por el *cluster* tetraédrico (T_d) CrO_4^{2-} el CrO_2 . Estructuralmente para los óxidos estudiados los *clusters* presentan cierta distorsión de simetría que fueron tenidas en cuenta en el cálculo. Sin embargo, se utilizó nomenclatura de OM correspondiente a los *cluster* simétricos. Los resultados de los cálculos fueron usados para identificar el origen de las transiciones en términos de la teoría de OM, determinar las contribuciones atómicas en los OM y calcular las intensidades y energías relativas de las líneas.

5.4. Resultados y discusiones

Recordando lo expuesto en la sección 2.5, la línea principal $K\beta$ se origina en transiciones $M_{2,3} \rightarrow K$ del átomo central. Para compuestos de Cr, con electrones desapareados $3d$, la emisión $K\beta$ se separa en un doblete compuesto por la línea principal $K\beta_{1,3}$ y una línea satélite menos intensa $K\beta'$ del lado de bajas energías cuyo origen se debe al acoplamiento $3p3d$. En esta configuración

¹Aquí se utilizó un haz circular porque al momento de las mediciones no se encontraba construidas las rendijas mostradas en la figura 3.12

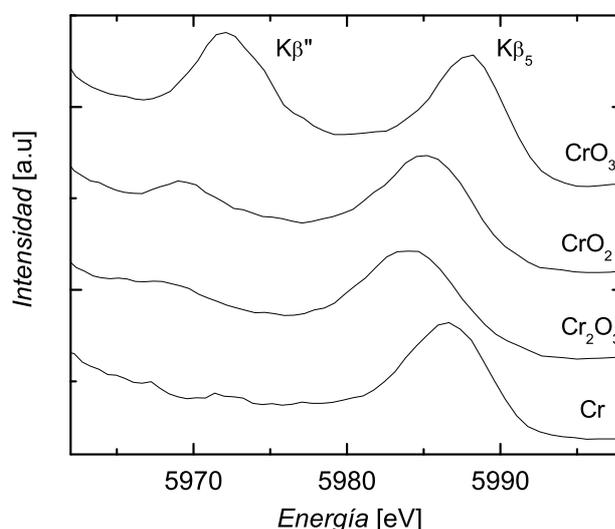


Figura 5.1: Líneas satélites del espectro de emisión Cr-K β del Cr⁰ y de los óxidos estudiados. Se indican las líneas K β '' y K β ₅.

experimental no fue observada por limitaciones geométricas del espectrómetro: evitar la colisión del detector con el portamuestras (ver figuras 2.7 y 2.8). Del lado de energías más altas a la K β _{1,3} existen dos estructuras de líneas K β '' y K β ₅. Las líneas satélites del espectro K β del Cr para los óxidos estudiados y para Cr⁰ se muestran en la figura 5.1. La mayoría de la estructura del espectro K β puede ser explicada por medio de la teoría de OM, con la excepción de la línea K β ' que es debida principalmente al acoplamiento de intercambio $3p3d$ [11, 17]. Para *clusters* con simetría T_d (O_h) la línea principal se origina en la transición $3t_2 \rightarrow 1a_1$ ($3t_{1u} \rightarrow 1a_{1g}$) que es equivalente a la transición $M_{2,3} \rightarrow K$ del átomo central. La línea K β '' corresponde a la transición $4t_2 \rightarrow 1a_1$ ($4t_{1u} \rightarrow 1a_{1g}$). Esto fue desarrollado detalladamente en la sección 2.5.1.

Despreciando transiciones cuadrupolares, las transiciones $6t_2 \rightarrow 1a_1$ ($5t_{1u} \rightarrow 1a_{1g}$) y la menos intensa $5t_2 \rightarrow 1a_1$ ($6t_{1u} \rightarrow 1a_{1g}$) son las contribuciones más importantes al pico K β ₅ para coordinaciones tetraédricas (octaédricas). En estos orbitales moleculares, los OAs que más contribuyen son el $2p$ del oxígeno y en $3d$ del metal para la simetría T_d , mientras que para simetría O_h la principal contribución es solamente del nivel $2p$ del oxígeno (ver tabla 2.2). Koster y Mendel [76] propusieron que el pico K β ₅ se origina a partir de transiciones al nivel $1s$ del metal desde electrones $3d$ del metal que no forman enlaces y los electrones $2p$ del ligando. Esta observación no está de acuerdo con los cálculos de OM, puesto que los orbitales $6t_2$ y $5t_{1u}$ no tienen prácticamente población $3d$ (ver tabla 2.2), pero en cierta medida está de acuerdo a los resultados de Tsutsumi *et al.* [17] que no descarta las contribuciones cuadrupolares. Las contribuciones de OM al espectro K β están de acuerdo con los resultados de Suzuki *et al.* [71] y Lenglet *et al.* [77] usando el método DV-X α y MS-X α respectivamente, para interpretar el espectro de emisión de rayos X. Por lo tanto, la forma espectral de la línea K β ₅ está influenciada por la coordinación en los óxidos de Cr, como se muestra en la tabla 2.2. El análisis de su intensidad es complicado por la mezcla entre contribuciones dipolares y cuadrupolares [12], pero Eba y Sakurai [18] establecieron una dependencia lineal creciente con el número de coordinación.

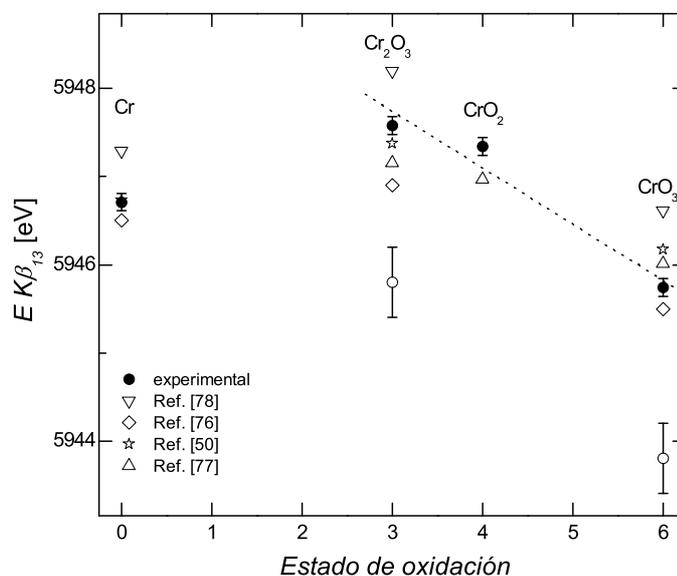


Figura 5.2: Energía de la línea principal $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Los datos se comparan con los de otros autores. La línea punteada indica un ajuste lineal de los datos. El valor de Torres Deluigi *et al.* [50] para Cr^{6+} corresponde a K_2CrO_4 .

La línea $K\beta_5$ proviene de transiciones desde OM que tienen poblaciones $3d$ y/o $4p$ del metal y $2p$ del ligando. Entonces, involucra transiciones desde electrones de valencia que son químicamente sensibles y pueden ser usadas para determinar el estado de oxidación [12]. Por otro lado, la línea $K\beta''$ se origina de transiciones desde orbitales moleculares principalmente poblados por orbitales $2s$ del ligando del átomo central. Por esto, su energía tiene información del átomo que está ligado al átomo emisor, mientras que su intensidad está relacionada con el número de átomos ligandos y la distancia de enlace al átomo central [13]. Esta transición puede ser considerada como una transición interatómica entre el ligando y el átomo principal.

El corrimiento de la posición de la línea $K\beta_{1,3}$ hacia bajas energías con el aumento del estado de oxidación, el cual se observa en la figura 5.2, fue también observado por diversos autores [13, 50, 76–78]. Este comportamiento se debe a la interacción de intercambio $3p3d$ al igual que en el caso de compuestos de Mn como se explicó en el capítulo anterior. Se encontró un corrimiento de esta línea de $\sim -0,65$ eV por incremento unitario del estado de oxidación. Cabe señalar que para el estado de oxidación 6 el valor de Torres Deluigi *et al.* [50] corresponde al compuesto K_2CrO_4 . Este compuesto fue medido y se lo comparó con el óxido de CrO_3 , dando para este parámetro espectral un valor indistinguible.

Los valores medidos de la energía $K\beta_5$ se comparan con otros autores y se muestran en la figura 5.3. Se puede observar un aumento en la energías al aumentar el estado de oxidación, ~ 1 eV por incremento unitario en el estado de oxidación. En la figura 5.3, se muestra un buen acuerdo con los valores de Koster y Mendel [76] y una razonable dispersión con los datos de Ihara [78]. Una comparación directa con los datos de las Torres Deluigi *et al.* [50] debe hacerse con cuidado ya que el valor correspondiente al número de oxidación 6 es del compuesto K_2CrO_4 , y podría cambiar en torno a un máximo de 2 eV en función del entorno químico con el mismo estado de oxidación [50], siendo aquí la diferencia de 0,54 eV para la posición de la línea $K\beta_5$ en los

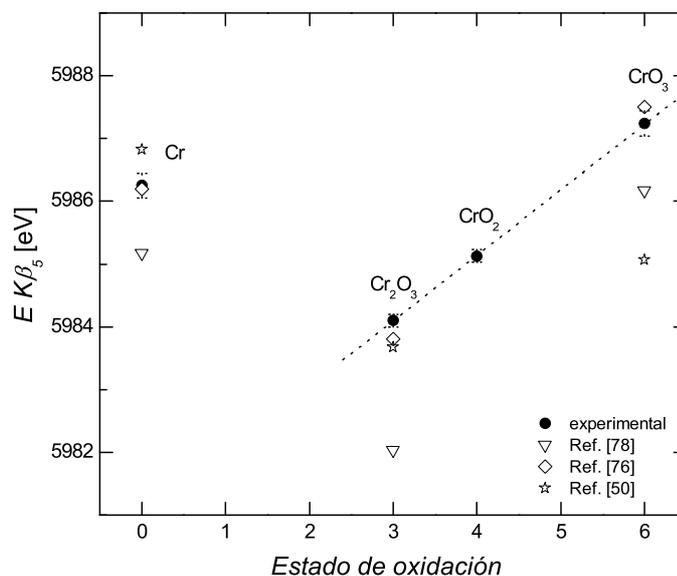


Figura 5.3: Energía de la línea principal $K\beta_5$ en función del estado de oxidación. Los datos se comparan con los de otros autores. La línea punteada indica un ajuste lineal de los datos. El valor de Torres Deluigi *et al.* [50] para Cr^{6+} corresponde a K_2CrO_4 .

compuesto CrO_3 y K_2CrO_4 . A pesar de la dispersión observada, las energías de las líneas satélites muestran un comportamiento similar a la de compuestos de manganeso [12,76]. Sólo pocos autores presentan datos experimentales del espectro de emisión $K\beta$ para CrO_2 . Lenglet *et al.* [77] midieron los óxido de cromo (Cr^{3+} , Cr^{4+} y Cr^{6+}) con un espectrómetro secuencial utilizando un tubo de rayos X de ánodo de Molibdeno. Analizaron el espectro utilizando la difracción de primer orden de un cristal topacio con el fin de obtener una buena resolución. Sin embargo, los autores presentan pocos resultados referentes a los parámetros espectrales de las líneas principales y las satélites (las posiciones en energías y las intensidades). Para el óxido CrO_2 , sólo se muestran las posiciones energías de las líneas $K\beta_{1,3}$ y $K\beta_5$ con respecto al Cr^0 , por lo que no se presentan en la figura 5.3. Los datos obtenidos en este trabajo para Cr^{4+} confirman la dependencia lineal de las posiciones de las líneas $K\beta_{1,3}$ y $K\beta_5$ con el estado de oxidación (ver figuras 5.2 y 5.3), que con resultados de un trabajo anterior no pudo ser confirmada [50] por sólo contar con dos puntos. En el caso de compuestos de Mn, donde existen más estados de oxidación, esta dependencia lineal ya se había observado por algunos autores [12,55,76].

El corrimiento de la línea $K\beta_5$ debido al cambio de estados de oxidación es mayor que el de la línea principal $K\beta_{1,3}$. Su intensidad es mucho menor a la $K\beta_{1,3}$ (20-30 veces), teniendo una estructura en función del número de coordinación [18]. Ambas líneas pueden ser usadas para la caracterización de la valencia del metal. Sin embargo, la energía la línea $K\beta_5$ respecto de la línea principal $K\beta_{1,3}$ ($\Delta EK\beta_5$) es el parámetro más sensible para la caracterización del estado de oxidación, mostrando un cambio de $\sim 1,7$ eV por incremento unitario del número de oxidación, comparado con el cambio de ~ 1 eV para la energía de la línea $K\beta_5$. En la figura 5.4, se puede observar la dependencia de $\Delta EK\beta_5$ con el estado de oxidación mostrando un buen acuerdo entre los distintos autores. Otra de las ventajas de la energía relativa $K\beta_5$ es su falta de sensibilidad a la calibración energía absoluta, no siendo necesario una referencia precisa. Por eso, en la figura

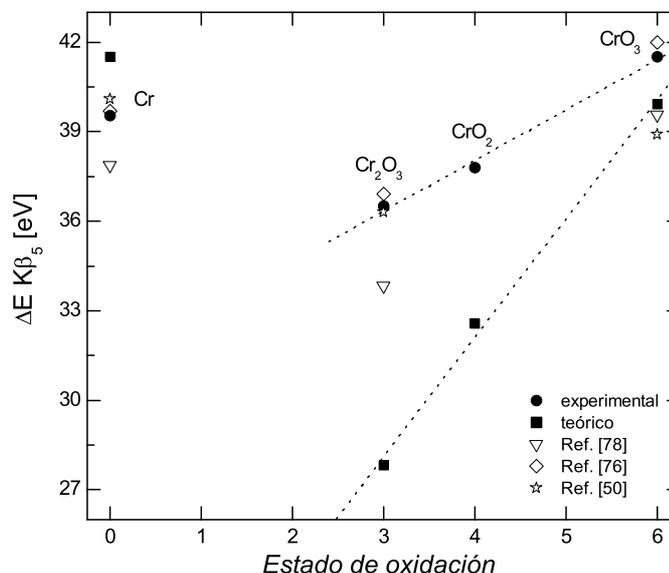


Figura 5.4: Energía de la línea $K\beta_5$ relativa a la línea $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Se muestran cálculos teóricos. Los datos se comparan con los de otros autores. La línea punteada indica un ajuste lineal de los datos. El valor de Torres Deluigi *et al.* [50] para Cr^{6+} corresponde a K_2CrO_4 .

5.4 también se presentan los datos teóricos, mostrando la misma tendencia, aunque con pendiente diferente. Es bien sabida la limitación del método DV- $X\alpha$ para obtener con precisión las energías de las líneas de emisión [79] por lo que no fueron incluidas en las figuras 5.2 y 5.3. Las líneas teóricas se han desplazado 33 eV para hacer coincidir la energía del pico principal, como se muestra en las figuras 2.7 y 2.8, pero los errores de la energía relativa son considerablemente más pequeños (ver figura 5.4) estando dentro de ~ 3 eV [4, 51] y por este motivo puede ser incluidas en esta figura.

Asumiendo que la intensidad integrada por Cr es químicamente invariante [12], la probabilidad relativa de transición de la línea $K\beta''$ por enlace Cr-O puede ser calculada normalizando la intensidad de la $K\beta''$ por la intensidad de la región principal $K\beta$ (5935-5963 eV) y por el número de oxígenos primeros vecinos. Esta probabilidad de transición decrece exponencialmente en función de la longitud del enlace Cr-O. El mismo comportamiento fue encontrado en compuestos de Mn [12]. A partir de cálculos teóricos, se puede ver que la intensidad $K\beta''$ deriva de la función de onda del estado inicial con principalmente carácter p del metal. Mukoyama *et al.* [80] utilizaron cálculos $X\alpha$ para estimar cuantitativamente las intensidades de transiciones cruzadas, sugiriendo que la componente principal de la intensidad de éstas proviene del carácter metálico de los orbitales. En la teoría de perturbaciones, la mezcla de poblaciones del orbital p del metal y $2s$ del oxígeno depende de la superposición de estas funciones de onda, que tienen decaimientos exponenciales. Por lo tanto, la correlación observada entre la intensidad $K\beta''$ y longitud de enlace debe ser de manera exponencial con la distancia [12]. En la figura 5.5 se muestra esta dependencia de la intensidad $K\beta''$ con la distancia metal-ligando comparando con teóricos y experimentales de otros autores. De la figura 5.5 se desprende que esta relación de la probabilidad relativa de transición $K\beta''$ se puede utilizar para evaluar distancias Cr-O dentro de $\sim 0,1$ Å, teniendo en cuenta que las barras de error son comparables al tamaño del punto utilizados en la figura. A partir del valor de

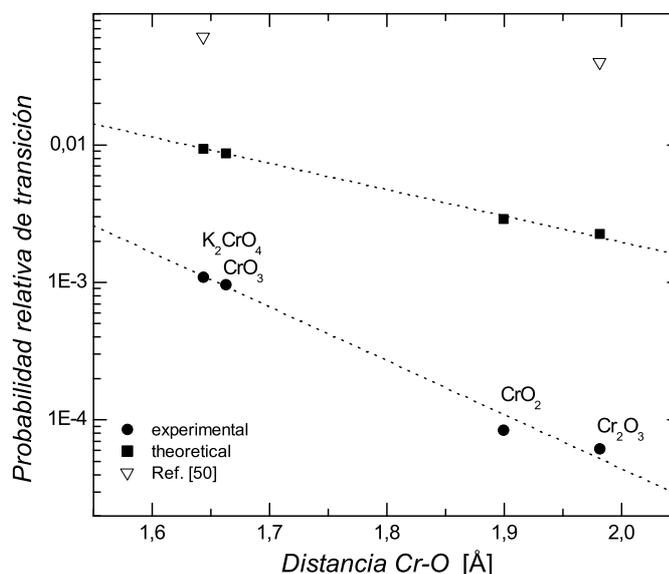


Figura 5.5: Probabilidad relativa de transición de la línea $K\beta''$ en función de la distancia Cr-O. Se muestran valores de Torres Deluigi *et al.* [50]. Las líneas punteadas muestra un ajuste exponencial.

la intensidad $K\beta''$ del compuesto K_2CrO_4 se nota la influencia del catión que modifica la longitud de enlace de Cr-O, difiriendo del CrO_3 . Por el contrario, como se muestran en las figuras 5.2 y 5.4, cada uno de los parámetros espectrales obtenidos para K_2CrO_4 y CrO_3 , están dentro de los errores experimentales correspondientes, haciéndolos indistinguibles.

5.5. Conclusiones

Las posiciones en energía de las líneas $K\beta_{1,3}$ y $K\beta_5$ muestran la tendencia esperada de acuerdo con resultados de otros autores. Además, el parámetro $\Delta EK\beta_5$ presenta una tendencia similar con cálculos teóricos con el programa DV- $X\alpha$. La línea $K\beta_{1,3}$ se corre hacia energías menores por incremento del estado de oxidación y la $K\beta_5$ lo hace hacia energías mayores. Como consecuencia, el $\Delta EK\beta_5$ parece ser un buen parámetro para caracterizar estados de oxidación en compuestos. Los datos experimentales del Cr^{4+} fueron útiles para discernir las discrepancia de comportamiento de los parámetros espectrales en mostrados en distintos trabajos.

La probabilidad relativa de transición de la $K\beta''$ por enlace Cr-O, determinada teóricamente o de manera experimental decrece exponencialmente en función de la distancia de enlace Cr-O. Este comportamiento fue reportado con anterioridad para el Mn [12] pero no para el Cr. Este parámetro espectral puede ser usado para evaluar la distancia de enlace Cr-O con una precisión de $\sim 0,1$ Å.

El *espectrómetro GEAN* mostró un desempeño satisfactorio para obtener espectros $K\beta$ de alta resolución lo cual permite decir que si la eficiencia de colección no es muy baja, la excitación de la muestra con un tubo de rayos X es suficiente no siendo necesario la radiación proveniente de un sincrotrón.

Capítulo 6

Aplicaciones en problemas de interés tecnológico

6.1. Introducción

En los capítulos 4 y 5 se presentó el comportamiento de parámetros del espectro $K\beta$ con el entorno químico del metal de transición estudiado. Los cambios en el espectro pueden ser parametrizados y usarse para la determinación de una propiedad química importante sobre un compuesto con interés tecnológico, como puede ser el estado de oxidación y sitio de ocupación de los metales de transición presente en las muestras. El grupo Química de Estado Sólido de la Facultad de Ciencias Químicas de la UNC es especialista en el desarrollo de nuevos compuestos inorgánicos y una parte del grupo ha prestado especial atención a la síntesis de compuestos de tipos perovskita doble y espinelas con propiedades magnéticas interesantes. Específicamente, la Lic. Cecilia Blanco ha sintetizado la perovskita doble $BaLaMnSbO_6$ (aún no informada) y la Dra. Elisa V. Pannunzio Miner las espinelas $Mn_{(2-x)}V_{(1+x)}O_4$ ($x = 0; 1/3; 1$) [81] con el objetivo de desarrollar materiales con la presencia de magnetorresistencia (MR). La MR es una propiedad que presentan diversos materiales de variar su resistencia eléctrica cuando son sometidos a campos magnéticos. Esta propiedad es muy aprovechada en sistemas de almacenamiento de las computadoras actuales. La determinación del estado de oxidación y sitio de ocupación es muy importante para el grupo Química de Estado Sólido porque con esta información pueden elaborar modelos magnéticos que explique sus propiedades. Este capítulo se centra principalmente en la caracterización del Mn y V de las muestras mencionadas y luego se dedica una pequeña sección a caracterización del Co y Ni en otras muestras.

La perovskita ($SrTiO_3$) tiene es una estructura cúbica donde el Ti ocupa el origen de la celda unidad, los O van en el punto medio de cada arista y el Sr en el centro del cubo. También se lo puede ver como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos y estroncios donde los titanios ocupan 1/4 de los sitios octaédricos intersticiales [82]. Esta estructura se puede generalizar como ABO_3 donde A es un ion grande que cumple el rol del Sr y B es un ion pequeño que cumple el rol del Ti. La estructura de perovskita doble es de la forma $AA'BB'O_6$ y recibe su nombre porque su celda unidad es el doble de tamaño que la perovskita simple. Esta estructura se la puede pensar como un arreglo regular de octaedros BO_6 y $B'O_6$ unidos por los vértices y donde los iones grandes A y A' ocupan los espacios entre los octaedros [83]. El estudio de las perovskitas dobles ha despertado gran interés porque se ha observado la aparición de magnetoresistencia colosal a temperatura ambiente en A_2FeMoO_6 [84] y A_2FeReO_6 ($A=A'=Ca, Sr, Ba$) [85]. Si se elige B y B' de tal forma

que sólo B tenga electrones desapareados, con A y A' no magnético, las propiedades magnéticas serán debidas solamente al ion B. Buscando este tipo de compuestos, se sintetizó la perovskita doble BaLaMnSbO₆. Para conocer con cuantos electrones desapareados (n_{des}) participa el Mn es necesario saber su estado de oxidación. Para este caso, el Mn se encuentra en configuración de alto espín (por ser el O un ligando débil [82]), por lo que el n_{des} está dado por $n_{des} = 7 - Ox(\text{Mn})$, donde $Ox(X)$ es el estado de oxidación del elemento X.

Materiales que pertenecen a la familia de espinelas tienen la fórmula AB₂X₄, donde A y B son los cationes de carga 2+ y 3+ respectivamente o de cargas 4+ y 2+ y X representa a O²⁻ o un calcogenuro (grupo 16 de la tabla periódica como S²⁻ y Te²⁻) [86]. Su estructura se basa en un empaquetamiento cúbico compacto de aniones con los cationes localizados en 1/8 de los sitios tetraédricos (T) y 1/2 de los sitios octaédricos (O). La fórmula general de la distribución catiónica es (A_{1- γ} B _{γ})^T[B_{2- γ} A _{γ}]^OO₄²⁻, donde γ es el parámetro llamado grado de inversión ($0 \leq \gamma \leq 1$) y describe el grado de desorden de los cationes entre sitios tetraédricos y octaédricos. Esta distribución es crucial debido a que establece las propiedades magnéticas y eléctricas de las espinelas. Por esta razón, conocer esta distribución junto con el estado de oxidación de los iones es importante para explicar, controlar y predecir las propiedades físicas de estos materiales [87]. Dado que se descubrieron efectos de MR en compuestos del tipo espinela [88], han sido objeto de estudios en el campo de la ciencia de los materiales. A pesar de que su MR no es tan marcada como el de algunas perovskitas, materiales del tipo espinela son buenos candidatos para materiales de MR debido a que un gran número de espinelas tienen propiedades ferrimagnéticas y presentan conductividad eléctrica.

Para lograr entender y caracterizar bien las propiedades físicas de estos materiales es necesario conocer la valencia y la distribución de iones. En el presente capítulo se muestra la caracterización del Mn y V en estos materiales usando la fluorescencia K β de alta resolución y se compararon algunos resultados con medidas de absorción. Además, se dedica una pequeña sección a caracterización del Co y Ni en otros materiales.

6.2. Experimental

Para caracterizar el entorno químico del metal de transición de la primera serie en las muestras de interés se midió el espectro K β del Mn en la perovskita doble BaLaMnSbO₆ y en las espinelas Mn_(2-x)V_(1+x)O₄ ($x = 0; 1/3; 1$) el espectro K β del Mn y V. Por otro lado, se busca caracterizar el Co en el compuesto La₃Co_{2,2}V_{0,8}O₉ y el Ni en una serie de compuestos (el detalle del compuesto de Ni se muestra en la tabla 6.5). Los detalles experimentales de la adquisición de los espectros K β se muestran en la tabla 6.1. Debido a la baja tasa de conteo sobre la muestra BaLaMnSbO₆ (90 c/s) y en la muestra problema de Ni se midió en estos casos sólo la región K β' - K $\beta_{1,3}$, mientras que en las otras muestras se adquirió el espectro completo. La calibración de la escala en energía y el análisis del espectro se realizó de acuerdo a la sección 3.6. Para los espectros de Mn, en la región K β' - K $\beta_{1,3}$ se ajustaron tres funciones Voigt para representar las líneas K β' , K β_x y K $\beta_{1,3}$ y una función EMG para representar el pico RAE KM_{2,3}M_{4,5}, mientras que en la región K β'' - K β_5 se ajustaron tres funciones Voigt. Para los espectros de V no fue posible ajustar un modelo similar al Mn debido a la baja resolución con la que fueron medidos los espectros, en su lugar se usaron cuatro funciones Voigt para representar todo el espectro K β . Este modelo de ajuste se muestra en la figura 6.1, donde se observa la contribución de cada función para describir la estructura del espectro. Algo similar ocurrió con los espectros de Co donde se ajustaron sólo dos funciones Voigt y una función EMG sobre la región K β' - K $\beta_{1,3}$, también por

	Mn en perovskita		Mn en espinela		V		Co		Ni	
Cristal y reflexión	Si(440)	Si(440)	Si(440)	Si(331)	Ge(444)	Si(444)	Ge(444)	Ge(444)	Si(444)	Si(444)
Espectrómetro	GEAN	GEAN	GEAN	LNLS	LNLS	LNLS	LNLS	LNLS	GEAN	GEAN
Fuente de rayos X	Tubo Co	Tubo Co	Tubo Co	Sincrotrón LNLS	Sincrotrón LNLS	Sincrotrón LNLS	Sincrotrón LNLS	Sincrotrón LNLS	Tubo Mo	Tubo Mo
Tamaño del haz	37 kV 40 mA	37 kV 40 mA	37 kV 40 mA	$E_0 = 5,57$ keV	$E_0 = 7,81$ keV	$E_0 = 7,81$ keV	$E_0 = 7,81$ keV	$E_0 = 7,81$ keV	40 kV 50 mA	40 kV 50 mA
Resolución	$0,4 \times 3$ mm ²	$0,4 \times 3$ mm ²	$0,8 \times 3$ mm ²	1×3 mm ²	1×3 mm ²	1×3 mm ²	1×3 mm ²	1×3 mm ²	$0,5 \times 5$ mm ²	$0,5 \times 5$ mm ²
Intensidad analizada	0,7 eV	1,3 eV	1,3 eV	8,5 eV	3,1 eV	3,1 eV	3,1 eV	3,1 eV	6,9 eV	6,9 eV
muestra metálica	1700 c/s	2200 c/s	2200 c/s	645 c/s	2000 c/s	2000 c/s	2000 c/s	2000 c/s	360 c/s	360 c/s
muestra problema	90 c/s	350 c/s	350 c/s	330 c/s	150 c/s	150 c/s	150 c/s	150 c/s	18 c/s	18 c/s

Tabla 6.1: Detalle de la adquisición de los espectros $K\beta$. E_0 representa la energía monocromatizada incidente sobre la muestra. El tamaño del haz es *tamaño en el plano de difracción* \times *tamaño perpendicular al plano de difracción*. La resolución del espectrómetro fue calculada de acuerdo a la sección 3.2. Intensidad analizada corresponde a la tasa de conteo de la línea $K\beta_{1,3}$. La muestra problema representa a la muestra con menos intensidad del conjunto de muestra que se quiere caracterizar. .

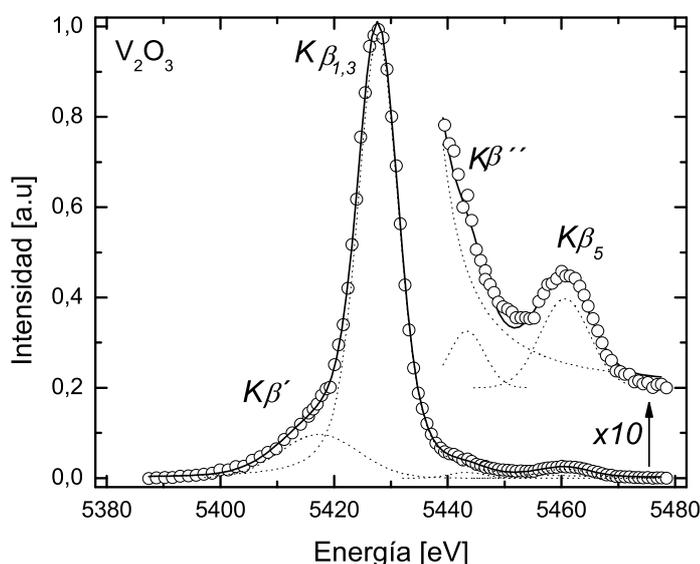


Figura 6.1: Espectro de emisión $K\beta$ del V para el compuesto V_2O_3 . (○) representa los datos experimentales. Se muestra el modelo de ajuste de 4 funciones Voigt para representar los picos $K\beta'$, $K\beta_{1,3}$, $K\beta''$ y $K\beta_5$ (⋯). La línea continua (—) representa la suma de todas las contribuciones.

problemas de resolución. Para espectros de Ni no se le realizó ningún tipo de ajuste por razones que se explicarán más adelante. Los errores experimentales de los parámetros espectrales utilizados para la determinación del estado de oxidación y coordinación provienen de los errores de ajuste de las funciones sobre los datos experimentales.

Para corroborar los resultados obtenidos por XES $K\beta$, se midieron espectros XAS del borde K del Mn y del Ni en la región XANES de las espinelas $Mn_{(2-x)}V_{(1+x)}O_4$ ($x = 0; 1/3; 1$) y de los compuestos problema de Ni respectivamente, junto con muestras de referencia. Estas mediciones se realizaron en la línea D04B-XAFS1 del LNLS, usando un haz monocromatizado por medio de un monocromador tipo *channel-cut* de Si(111). La apertura del haz fue de 0,3 mm y la resolución en energía fue de alrededor 1 eV [89]. Los espectros de absorción fueron colectados en modo transmisión usando como detectores tres cámaras de ionización, como se muestra en la figura 6.2. Se realizó la calibración en energías midiendo simultáneamente el espectro de absorción de una lámina de Mn o Ni metálico colocada entre la segunda y tercera cámara. Las muestras fueron cuidadosamente depositadas sobre una membrana de celulosa para lograr el espesor óptimo para

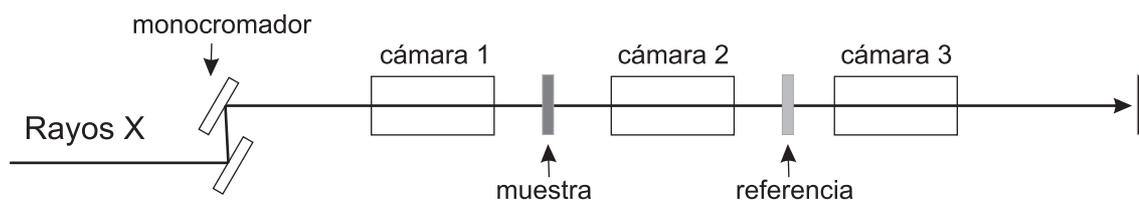


Figura 6.2: Esquema del dispositivo experimental para obtener los espectros de absorción. Se muestran las tres cámaras de ionización y la muestra con la referencia para la calibración en energías.

experimentos de absorción en el modo transmisión, con un salto del borde cercano a 1. Para lograr esto, el espesor de la muestra (x) debe ser tal que

$$x = \frac{1}{\Delta\mu}, \quad (6.1)$$

donde $\Delta\mu$ es la variación en el coeficiente de absorción del elemento estudiado antes y después del borde K . Este cálculo se realizó usando el programa MAX [90], que tiene en cuenta no sólo la contribución del metal sino la de los otros elementos presentes en la muestra. El procesamiento realizado sobre estas mediciones fue el tratamiento convencional para espectros XANES, fueron normalizados restando un fondo lineal antes y después del borde usando también el programa MAX [90]. A modo de ejemplo, en la figura 6.3 se muestran los espectros de absorción K de Mn ya procesados de las espinelas problemas. Se observa el prepico, el borde y las oscilaciones debidas a dispersiones múltiples.

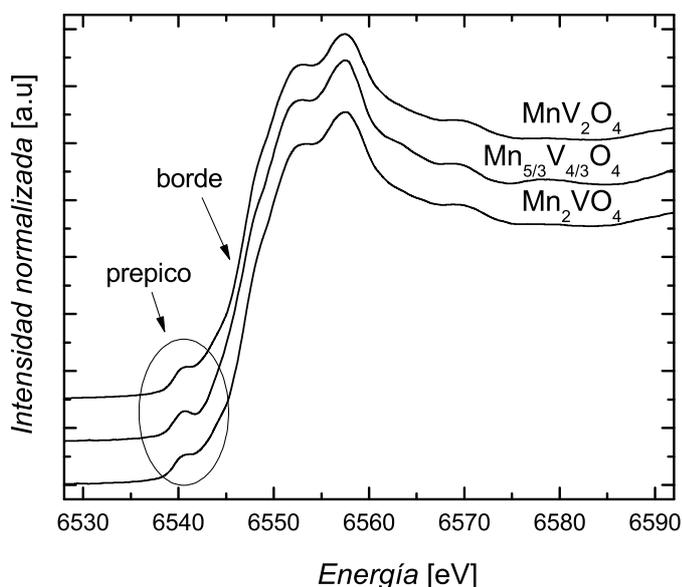


Figura 6.3: Espectros normalizados XAS del borde K del Mn en la región XANES de las espinelas $\text{Mn}_{(2-x)}\text{V}_{(1+x)}\text{O}_4$ ($x = 0; 1/3; 1$). Los espectros fueron desplazados verticalmente para su visualización.

6.3. Resultados y discusiones

Para comprender las propiedades física de la perovskita doble BaLaMnSbO_6 , de las espinelas $\text{Mn}_{(2-x)}\text{V}_{(1+x)}\text{O}_4$ ($x = 0; 1/3; 1$) y de los compuestos de Co y Ni, es fundamental conocer la valencia de los metales de transición de la primera serie presentes en dichas muestras, y en las espinelas su sitio de ocupación. Para determinar estas magnitudes usando la espectroscopía $K\beta$ de alta resolución es necesario buscar un parámetro espectral que varíe con la magnitud que se desea determinar y parametrizar su dependencia usando espectros de referencia. Existen muchos parámetros que varían con el estado de oxidación, en el capítulo 4 y 5 se mostró que la energía y la

intensidad relativa de la línea satélite $K\beta'$ a la $K\beta_{1,3}$ y el primer momento de la $K\beta_{1,3}$ decrecen con el estado de oxidación, mientras que la energía relativa de la línea $K\beta_5$ a la $K\beta_{1,3}$ crece. También se puede encontrar alguna dependencia con el IAD y los parámetros del pico RAE. Entonces usando estas variaciones y parametrizándolas con espectros de referencia es posible determinar el estado de oxidación y coordinación de las muestras estudiadas. Los espectros de referencia a utilizar deben ser estructuralmente lo más cercano posible al espectro incognita, para evitar contribuciones extras no deseadas en el espectro $K\beta$. En este caso de la perovskita doble, se utilizaron como espectros de referencia el de óxidos simples debido a lo trabajoso que resulta la síntesis de perovskitas dobles de Mn en distintos estados de oxidación. Si bien estos óxidos simples no tiene la estructura de perovskita, el entorno del Mn es octaédrico rodeado por O al igual que en $BaLaMnSbO_6$. Para el caso de las espinelas $Mn_{(2-x)}V_{(1+x)}O_4$ ($x = 0; 1/3; 1$), se usaron como patrones de estados de oxidación y coordinación de Mn las espinelas $Mn_{(1+z)}Cr_{(2-z)}O_4$ y $Zn_{(1-z)}Mn_{(2+z)}O_4$ ($z = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ y 1)¹. Para V se utilizaron óxidos simple debido a que la síntesis de espinelas de V es compleja y el estado de oxidación del V debe ser confirmado por alguna técnica complementaria. Para determinar la coordinación de los metales de transición en las espinelas se puede utilizar la intensidad relativa de la línea $K\beta_5$. La idea de cuantificar la coordinación usando este parámetro fue propuesto por Eba *et al.* [18] que explican la dependencia asignando la línea $K\beta_5$ a la transición cruzada $O-2p \rightarrow Mn-1s$. Por lo tanto, a medida que aumenta el número de vecinos aumenta la cantidad de transiciones posibles $O-2p \rightarrow Mn-1s$ y en consecuencia debería aumentar la intensidad de la línea $K\beta_5$. A partir de las variaciones de los parámetros espectrales del espectro $K\beta$ es posible caracterizar el entorno químico de las muestras problema. En las secciones siguientes se aborda de manera específica cada caracterización.

6.3.1. Caracterización de $BaLaMnSbO_6$

Para la caracterización del estado de oxidación del Mn en $BaLaMnSbO_6$ se estudió cada parámetro que variara en forma lineal con el estado de oxidación. En la figura 6.4 se muestra la intensidad relativa de la línea $K\beta'$ ($IK\beta'$) con el estado de oxidación, observándose un comportamiento lineal decreciente. Este comportamiento puede ser explicado cualitativamente usando el modelo de Tsutsumi *et al.* [17] (sección 2.5) donde a primera aproximación la intensidad de la línea $K\beta'$ es proporcional al espín $3d$ (S). Como el espín nominal S está asociado al estado de oxidación, particularmente para el Mn (en alto espín) $S = \frac{5-Ox(Mn)}{2}$, el comportamiento de $IK\beta'$ debe ser decreciente con el estado de oxidación del Mn. Entonces, para determinar el estado de oxidación del Mn en $BaLaMnSbO_6$, se parametrizó el comportamiento de $IK\beta'$ en las muestras de referencia (óxidos simples de Mn) por medio de una función lineal (ver figura 6.4) y se la evaluó en la muestra de incognita, resultando $(2, 0 \pm 0, 1)$. El error experimental del estado de oxidación proviene de propagar los errores de la recta junto con el del parámetro $IK\beta'$.

Por otro lado, se calculó el parámetro IAD de acuerdo a la ecuación (3.24) usando como referencia un espectro de K_2MnO_4 medido en las mismas condiciones que los óxidos de referencia. La razón de la elección de este compuesto como referencia se hizo buscando que las diferencias con los demás espectros fuesen grandes para que la variación del IAD sea importante y así poder determinar con mayor precisión el estado de oxidación incognita. En la figura 6.5 se observa un comportamiento lineal decreciente con el estado de oxidación. Siguiendo el procedimiento anterior, el estado de oxidación del Mn en la muestra incognita determinado a partir de la regresión lineal

¹Estos patrones de referencia fueron sintetizados por el Lic. Fernando Pomiro del grupo Química de Estado Sólido de la Facultad de Ciencias Químicas de la UNC.

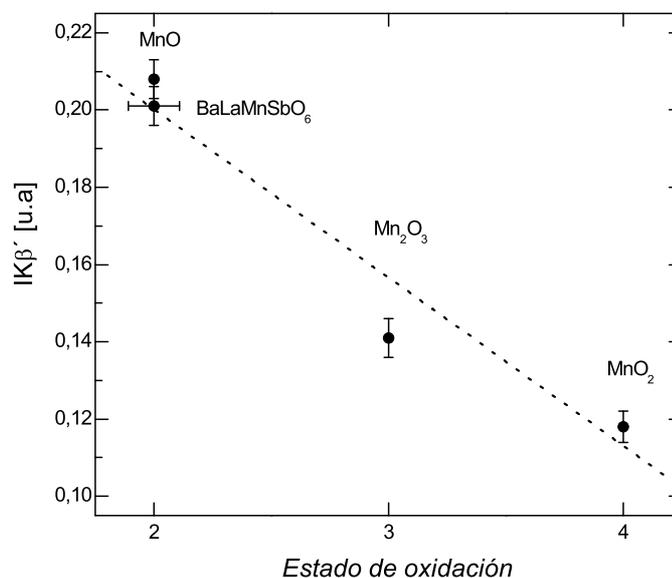


Figura 6.4: Intensidad relativa de la línea $K\beta'$ a la intensidad total de la región $K\beta' - K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Los errores provienen del modelo de ajuste. Se muestra un ajuste lineal sobre los óxidos de referencia para determinar el estado de oxidación de la muestra incognita. El error experimental del estado de oxidación proviene de propagar los errores de la recta junto con el del parámetro $IK\beta'$.

con este parámetro resulta $(2,09 \pm 0,09)$ siendo indistinguible con el anterior resultado calculado usando $IK\beta'$ teniendo una precisión ligeramente superior.

También se calculó el primer momento de la línea $K\beta_{1,3}$ ($M1 - K\beta_{1,3}$) en un intervalo de energía [6485-6495] eV fijo para las muestras estudiadas. Los resultados se muestran en la figura 6.6. Al igual que en los casos anteriores también presentan un comportamiento lineal decreciente. La determinación del estado de oxidación a partir de este parámetro resulta $(2,3 \pm 0,4)$ cuyo error fue calculado a partir del error del posicionamiento de la muestra sobre el círculo de Rowland (ver sección 3.6).

Se realizó el mismo procedimiento para la energía relativa de la $K\beta'$ respecto a la $K\beta_{1,3}$ ($\Delta E'$) y para la intensidad relativa del pico RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$ a la intensidad total de la región $K\beta' - K\beta_{1,3}$ (IRAE), cuyos comportamientos se muestran en las figuras 6.7 y 6.8, respectivamente. En estos dos casos no se obtuvieron resultados satisfactorios. Para el caso de $\Delta E'$ el valor correspondiente a la muestra incognita se encuentra muy por encima del valor correspondiente al MnO. Esto trae como consecuencia que el cálculo del estado de oxidación del Mn para la muestra incognita resulte por debajo de 2, lo que es químicamente imposible. En el caso del IRAE los errores de ajuste para Mn₂O₃ y para la muestra incognita son muy grande y como consecuencia la determinación del estado de oxidación es poco precisa, dando $(2,3 \pm 1,6)$.

En resumen, tomado el valor obtenido a partir del parámetro IAD que presenta una mejor regresión lineal, se puede concluir que el estado de oxidación del Mn en BaLaMnSbO₆ es $(2,09 \pm 0,09)$.

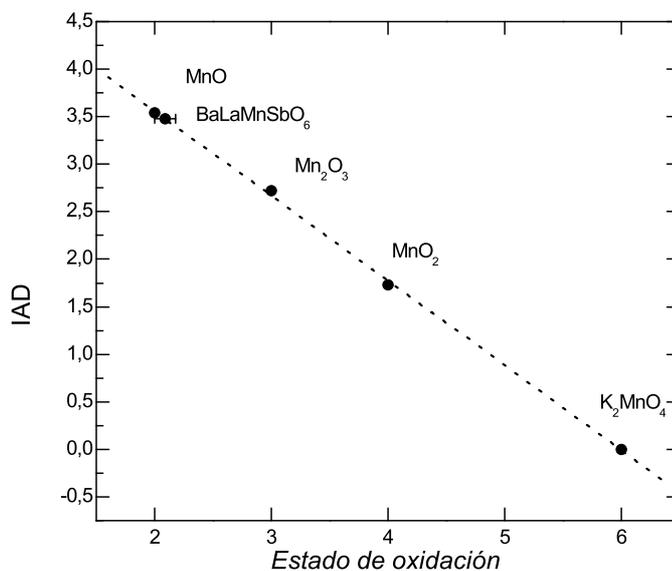


Figura 6.5: Valor del parámetro IAD en función del estado de oxidación. El IAD fue calculado usando como referencia el espectro del compuesto K_2MnO_4 . El error experimental es menor que el tamaño del punto. Se muestra un ajuste lineal para determinar el estado de oxidación de la muestra incognita $BaLaMnSbO_6$. El error experimental del estado de oxidación proviene de propagar los errores de la recta junto con el del parámetro IAD.

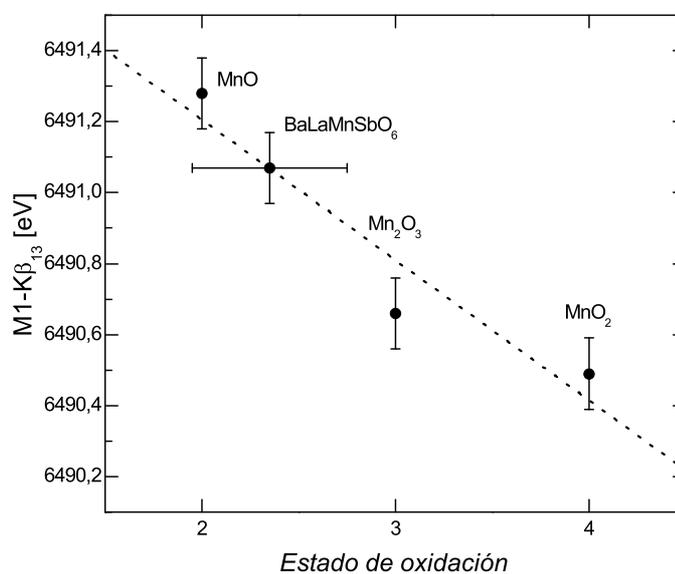


Figura 6.6: Primer momento de la línea $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Se calculó en un intervalo de energía [6485-6495] eV. La incertidumbre se estima en 0,1 eV por el error en el posicionamiento de la muestra sobre el círculo de Rowland. El error experimental del estado de oxidación proviene de propagar los errores de la recta junto con el del parámetro $M1-K\beta_{1,3}$.

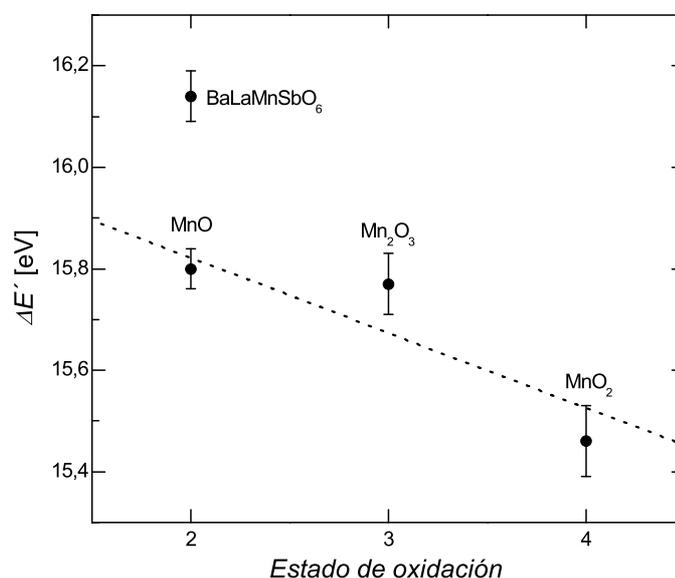


Figura 6.7: Energía relativa de la $K\beta'$ respecto a la $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Los errores de los datos experimentales provienen del modelo de ajuste. Se muestra un ajuste lineal para determinar el estado de oxidación de la muestra incognita. El valor correspondiente a la muestra incognita fue posicionado en estado de oxidación 2 porque es el menor número químicamente aceptable.

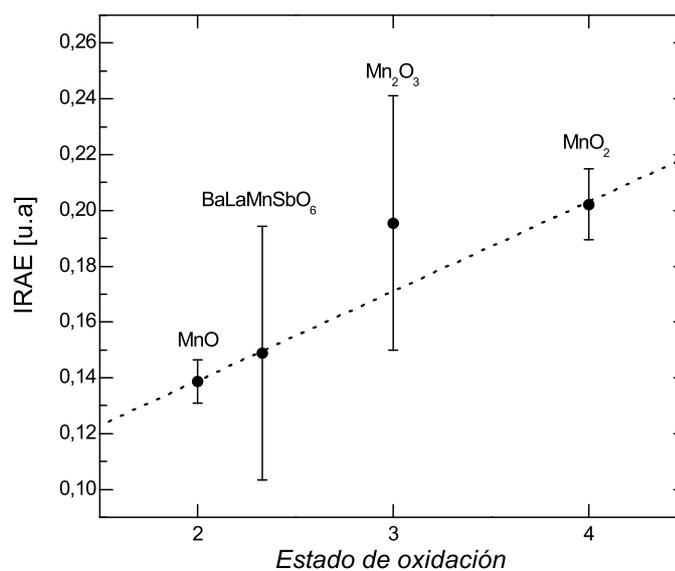


Figura 6.8: Intensidad relativa del pico RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$ a la intensidad total de la región $K\beta' - K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Los errores provienen del modelo de ajuste. Se muestra un ajuste lineal para determinar el estado de oxidación de la muestra incognita.

6.3.2. Caracterización de $\text{Mn}_{(2-x)}\text{V}_{(1+x)}\text{O}_4$ ($x = 0; 1/3; 1$)

Con el objetivo de obtener el modelo de distribución y valencia de iones en la serie de espinelas $\text{Mn}_{(2-x)}\text{V}_{(1+x)}\text{O}_4$ ($x = 0; 1/3; 1$) se midieron los espectros $\text{K}\beta$ del Mn y V. Espinelas del tipo $\text{Mn}_{(1+z)}\text{Cr}_{(2-z)}\text{O}_4$ y $\text{Zn}_{(1-z)}\text{Mn}_{(2+z)}\text{O}_4$ ($z = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ y 1) fueron usadas como patrones de estados de oxidación y coordinación conocidos de Mn, mientras que para V se utilizaron óxidos simples de V. Los estados de oxidación y la coordinación de las muestras de referencia para el Mn y el V se muestran respectivamente en las tablas 6.2 y 6.3

Muestras	Ox(Mn)	Coord(Mn)
$\text{Mn}_{(1+z)}\text{Cr}_{(2-z)}\text{O}_4$		
$z = 0$	2	4
$z = 0,25$	2,2	4,4
$z = 0,5$	2,33	4,67
$z = 0,75$	2,45	4,86
$z = 1$	2,5	5
$\text{Zn}_{(1-z)}\text{Mn}_{(2+z)}\text{O}_4$		
$z = 0$	3	6
$z = 0,25$	2,89	5,78
$z = 0,5$	2,8	5,6
$z = 0,75$	2,73	5,45
$z = 1$	2,67	5,33

Tabla 6.2: Estados de oxidación y coordinación de las muestras de referencia de Mn. Ox(Mn) y Coord(Mn) representa el estado de oxidación y la coordinación promedio del Mn respectivamente.

Muestras	Ox(V)	Coord(V)
V_2O_3	3	6
VO_2	4	6
V_2O_5	5	4

Tabla 6.3: Estados de oxidación y coordinación de las muestras de referencia de V. Ox(V) representa el estado de oxidación del V y Coord(V) su coordinación promedio.

Como se mostró en la sección anterior para cuantificar el estado de oxidación es necesario encontrar parámetros espectrales que varíen con la magnitud de la muestra incognita que se desea determinar. Para cuantificar el estado de oxidación del Mn se utilizó el parámetro $\text{IK}\beta'$ en función del estado de oxidación de las muestras de referencia. La dependencia de este parámetro se muestra en la figura 6.9, donde se puede observar al igual que la figura 6.4 un comportamiento lineal decreciente. Se parametrizó el $\text{IK}\beta'$ sólo en la región de la serie $\text{Mn}_{(1+z)}\text{Cr}_{(2-z)}\text{O}_4$, debido a que el parámetro $\text{IK}\beta'$ de las muestras problemas es muy parecido al de MnCr_2O_4 y una extensión a los compuestos $\text{Zn}_{(1-z)}\text{Mn}_{(2+z)}\text{O}_4$ sólo produciría un aumento en los errores de los parámetros de la recta. El resultado de la determinación del estado de oxidación se muestra inserto en la figura 6.9, observándose que para el compuesto $\text{Mn}_{5/3}\text{V}_{4/3}\text{O}_4$ le corresponde un estado de oxidación

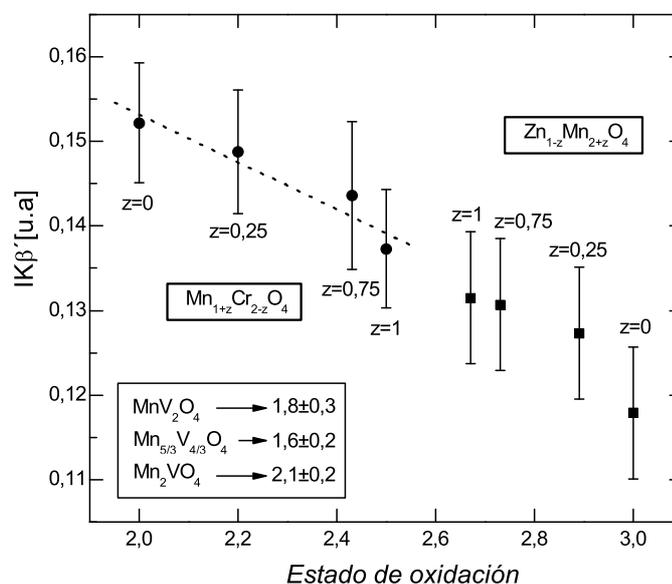


Figura 6.9: Intensidad relativa del pico $K\beta'$ respecto a la intensidad total $K\beta' - K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación del Mn. Se cuantificó usando un ajuste lineal para los espectros de referencia correspondientes a la serie $Mn_{(1+z)}Cr_{(2-z)}O_4$. Los valores de $z = 0,5$ de ambas series fueron descartados por encontrarse muy alejados de la tendencia general. Los errores provienen del modelo de ajuste. Se muestra el resultado de la cuantificación del estado de oxidación del Mn en el gráfico.

menor a 2, lo cual es químicamente imposible, por tal motivo se descarta esta cuantificación. En su lugar, se cuantificó el estado de oxidación usando la intensidad línea RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$ relativa a la intensidad total (IRAE) que presenta un comportamiento lineal creciente. En la figura 6.11 se muestra este comportamiento junto con las determinaciones de los estados de oxidación del Mn en las muestras incógnitas. Es esperable que exista un cambio del pico RAE con el estado de oxidación, ya que los electrones $M_{4,5}$ son los más externos del Mn y por lo tanto más susceptibles a cambios en el entorno químico. La determinación de los estado de oxidación se realizó sólo con el conjunto de espectros de referencia correspondiente a $Mn_{(1+z)}Cr_{(2-z)}O_4$ por los mismos motivos que en caso anterior. Esta determinación da resultados químicamente aceptables y con mayor precisión que para la determinación con el $IK\beta'$. Por otro lado, también se los cuantificó usando el parámetro IAD, tomando como referencia el espectro $K\beta$ del Zn_2MnO_4 , el cual presenta un comportamiento lineal decreciente mostrado en la figura 6.10. El resultado de la cuantificación del estado de oxidación es mostrado inserto en la figura correspondiente y presenta resultados indistinguibles pero menos precisos a los determinados a partir del IRAE. En conclusión por tener una mejor regresión que los anteriores resultados se toman como estado de oxidación del Mn los obtenidos con el parámetro IRAE.

Para la determinación de la coordinación del Mn en estos compuestos se usó la intensidad de la línea $K\beta_5$ respecto a la intensidad total ($IK\beta_5$). Eba *et al.* [18] proponen que la línea $K\beta_5$ es una transición puramente interatómica desde el nivel $2p$ del O al $1s$ del metal. Plantea que a medida que aumenta la coordinación aumenta la probabilidad de las transiciones cruzadas por haber más átomos de O. En la figura 6.12 se muestra la tendencia creciente de $IK\beta_5$ con la co-

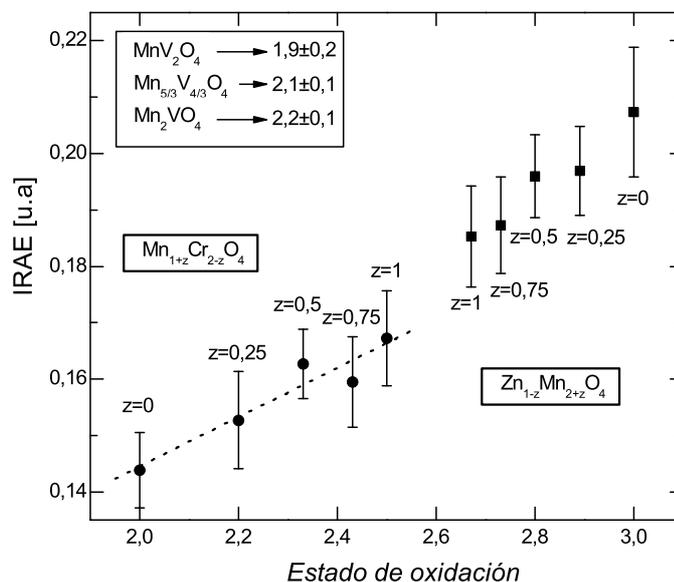


Figura 6.10: Intensidad relativa del pico RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$ respecto a la intensidad total $K\beta'-K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación del Mn. Se cuantificó usando un ajuste lineal para los espectros de referencia correspondientes a la serie $Mn_{(1+z)}Cr_{(2-z)}O_4$. Los errores provienen del modelo de ajuste. Se muestra el resultado de la cuantificación del estado de oxidación del Mn.

ordinación observándose una gran dispersión. A partir de su parametrización, usando el conjunto $Mn_{(1+z)}Cr_{(2-z)}O_4$, se determinó la coordinación del Mn en las muestras incógnitas, la cual se muestra insertada en la figura.

En el análisis del V, no fue posible usar los mismos parámetros que en Mn debido a las limitaciones en resolución. En su lugar, se usó el parámetro $IK\beta'$ el cual también presenta un comportamiento lineal decreciente con el estado de oxidación, como se puede observar en la figura 6.13. Este comportamiento se lo puede explicar cualitativamente al igual que en Mn con el modelo de Tsutsumi *et al.* [17] (sección 2.5), teniendo en cuenta que para el V (en alto espín) $S = \frac{5-Ox.(V)}{2}$. El estado de oxidación del V puede ser calculado a partir del balance de carga en el compuesto, y sabiendo que los estados de oxidación del Mn son todos aproximadamente el mismo (alrededor de 2), resulta 3 para el caso de MnV_2O_4 , 4 para Mn_2VO_4 y 3,5 para $Mn_{5/3}V_{4/3}O_4$. Todos estos valores son experimentalmente indistinguibles con el valor presentado en la figura 6.13, lo cual muestra consistencia entre los estados de oxidación determinado a partir del espectro $K\beta$ de cada metal.

Si bien los resultados obtenidos para los estado de oxidación son consistentes entre sí, la técnica XES no es la técnica convencional para determinar el estado de oxidación y la coordinación en un elemento. Una de las técnicas convencionales para este tipo de estudio es la Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS). Para comparar los resultados y validar lo obtenido por XES se midieron espectros de absorción Mn-K en el régimen XANES de las muestras incógnitas y de referencia. En la sección 2.6 se mencionó que la energía del borde de absorción aumenta con el estado de oxidación, entonces se puede usar este parámetro para cuantificar el estado de oxidación. Para determinar la energía del borde se usó el valor de la energía correspondiente a mitad de la altura, es decir cuando la absorción en los espectros normalizados es igual a 0,5. En la figura 6.14

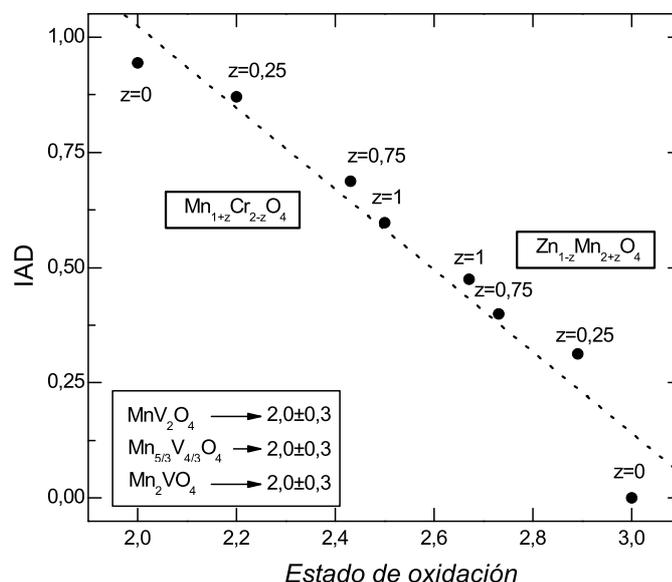


Figura 6.11: Valor del parámetro IAD en función del estado de oxidación del Mn. El parámetro IAD fue calculado usando como referencia el espectro del compuesto $ZnMn_2O_4$. Los errores experimentales son menores que el tamaño del punto. Los valores de $z = 0,5$ de ambas series fueron descartados por encontrarse muy alejados de la tendencia general. Se muestra un ajuste lineal para determinar el estado de oxidación de la muestra incognita. El resultado de la cuantificación del estado de oxidación del Mn se encuentra en el gráfico.

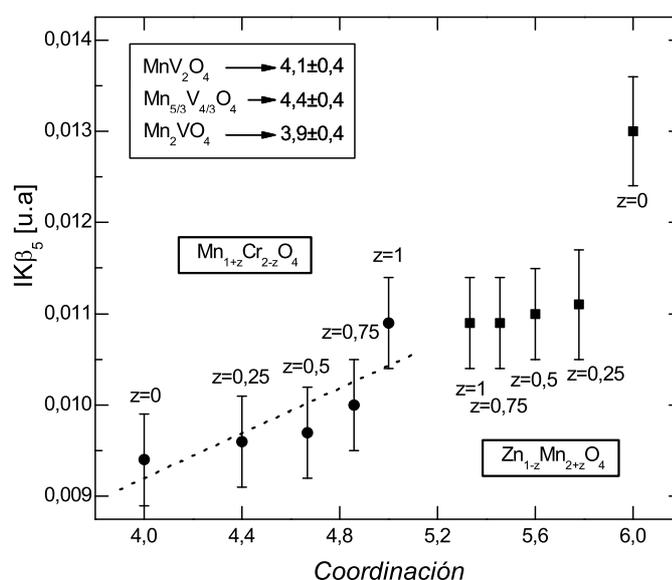


Figura 6.12: Intensidad relativa del pico $K\beta_5$ respecto a la intensidad total $K\beta' - K\beta_{1,3}$ en función de la coordinación del Mn. Se cuantificó usando un ajuste lineal para los espectros de referencia correspondientes a la serie $Mn_{(1+z)}Cr_{(2-z)}O_4$. Los errores provienen del modelo de ajuste. Se muestra el resultado de la cuantificación de la coordinación del Mn.

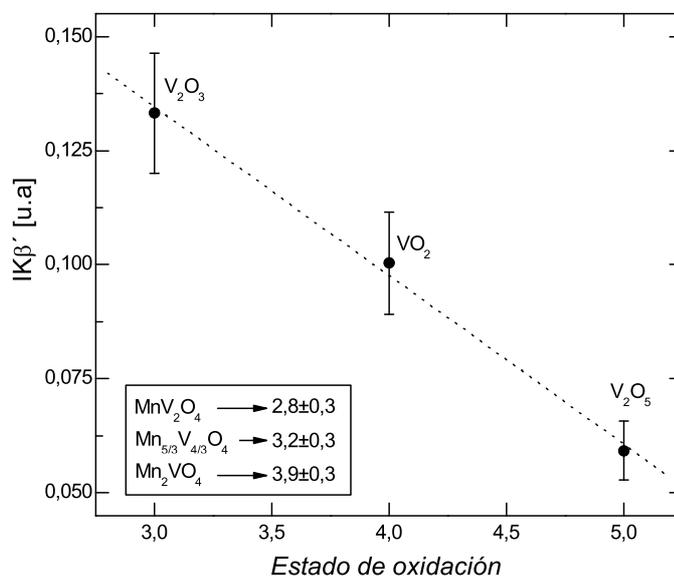


Figura 6.13: Intensidad relativa del pico $K\beta'$ respecto a la intensidad total $K\beta'-K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación del V. Los errores provienen del modelo de ajuste. Se cuantificó usando un ajuste lineal para los espectros de referencia. Se muestra el resultado de la cuantificación del estado de oxidación del V en el gráfico.

se muestra el comportamiento de la energía del borde para las muestras de referencia en función del estado de oxidación. Aplicando la misma metodología que en XES se determinaron los estado de oxidación del Mn para las muestras estudiadas en esta sección. El resultado de la determinación del estado de oxidación se encuentra en la figura 6.14 y es indistinguible con el valor determinado por espectroscopía de emisión mostrado en la figura 6.10, lo que confirma la validez del método usado para la determinación de los estado de oxidación a partir del espectro $K\beta$.

También es posible determinar la coordinación por medio de XANES haciendo uso del área del prepico (ver figura 6.3), que disminuye con el grado de inversión que presenta la geometría de primeros vecinos al rededor del átomo en estudio. Particularmente, la geometría tetraédrica no presenta centro de inversión mientras que la octaédrica sí, por lo tanto el área del prepico debe ser mayor para coordinación 4 que para 6 en las espinelas. Usando esta característica es posible cuantificar la coordinación de las muestras incógnitas. El resultado se muestra en la figura 6.15, donde se observa un claro comportamiento lineal decreciente con la coordinación. Otra forma de determinar la coordinación es a partir de su espectro EXAFS (ver sección 2.6), que fueron medidos al igual que XANES. Pero debido a la complejidad estructural que presentan estas espinelas donde los metales pueden ocupar tanto sitios tetraédricos como octaédricos no fue posible obtener resultados confiables a partir de los refinamientos de dichos espectros EXAFS.

Las determinaciones de coordinación usando el parámetro $IK\beta_5$ del espectro $K\beta$ y el área del prepico del espectro XANES presentan discrepancias. Por otro lado, en el trabajo de Panunzio Miner *et al.* [81] se determina la distribución de los cationes Mn y V en las mismas espinelas por medio de un refinamiento Rietveld de patrones de difracción de neutrones. Haciendo un promedio pesado por la ocupación para cada sitio se puede calcular la coordinación del Mn para cada espínela, resultando 5,11 para MnV_2O_4 , 4,8 para $Mn_{5/3}V_{4/3}O_4$ y 4,5 para Mn_2VO_4 . El resultado

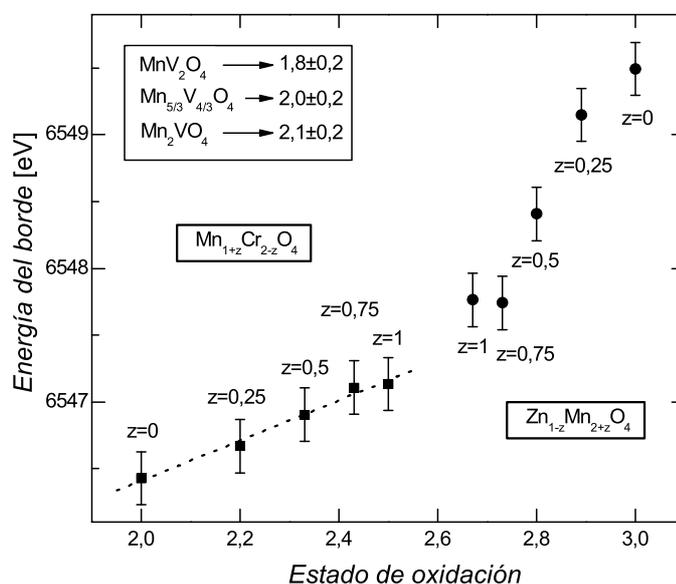


Figura 6.14: Energía del borde de absorción K del Mn en función del estado de oxidación del Mn. Se cuantificó usando un ajuste lineal para los espectros de referencia correspondientes a la serie $\text{Mn}_{(1+z)}\text{Cr}_{(2-z)}\text{O}_4$. Se muestra el resultado de la cuantificación del estado de oxidación del Mn en el gráfico. Los errores corresponden a la mínima distancia entre dos puntos consecutivos del espectro de absorción sobre la región del borde.

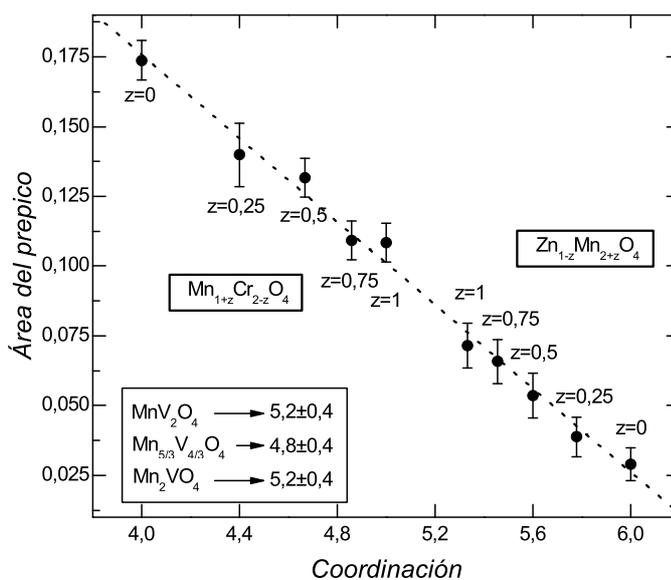


Figura 6.15: Área del prepico del espectro XANES en función de la coordinación del Mn. Se cuantificó usando un ajuste lineal para los espectros de referencia. Se muestra el resultado de la cuantificación de la coordinación del Mn.

Muestras	Ox(Co)	$IK\beta'$	$\Delta K\beta_5$ [eV]	$EK\beta_{1,3}$ [eV]
$\text{BiLa}_2\text{Co}_2\text{SbO}_9$	2	$0,09 \pm 0,01$	$54,3 \pm 0,1$	$7650,8 \pm 0,2$
LaCoO_3	3	$0,042 \pm 0,006$	$55,6 \pm 0,1$	$7650,2 \pm 0,2$
$\text{La}_3\text{Co}_{2,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_9$?	$0,048 \pm 0,005$	$55,0 \pm 0,2$	$7650,3 \pm 0,2$

Tabla 6.4: Parámetros espectrales de las muestras de Co. Ox(Co) representa el estado de oxidación del cobalto en las muestras y $\Delta K\beta_5$ la energía relativa de la línea $K\beta_5$ respecto a la energía de línea $K\beta_{1,3}$ ($EK\beta_{1,3}$).

obtenido, por este método es consistente con lo obtenido a partir del área del prepico (figura 6.15), salvo para el compuesto Mn_2VO_4 cuya diferencia puede ser atribuida a algún error en el intercambio de muestra, pues su espectro es idéntico al de MnV_2O_4 , siendo necesario repetir el experimento para comprobarlo. De todas maneras, esto muestra que la metodología usando $IK\beta_5$ de espectro de emisión de rayos X no es buena. Esto puede deberse a las transiciones correspondientes a esta línea no son puramente cruzadas, como se mostró en la tabla 2.2 donde para geometría tetraédrica el carácter $3d$ y $4p$ del metal en los OM que participan en la transición no son despreciables. También las transiciones cuadrupolares pueden ser no despreciables en este pico tal como propone Tsutsumi *et al.* [17], lo que le aporta mayor complejidad al pico diluyendo la dependencia con la coordinación.

6.3.3. Otras caracterizaciones

Se desea conocer el estado de oxidación del Co en $\text{La}_3\text{Co}_{2,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_9$ para interpretar sus propiedades magnéticas. Para determinarlo se midió su espectro $K\beta$ y el de las muestras de referencia $\text{BiLa}_2\text{Co}_2\text{SbO}_9$ y LaCoO_3 con estados de oxidación 2 y 3 respectivamente. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 6.16. Se puede observar que la línea $K\beta'$ es más intensa para $\text{BiLa}_2\text{Co}_2\text{SbO}_9$ que para LaCoO_3 . Esto muestra que el espín del $3d$ del Co es más alto en la primera muestra, de acuerdo al modelo de Tsutsumi *et al.* [17] (ver sección 2.5). Si se calcula el espín nominal para cada compuesto en configuración de alto espín se obtiene $S = 3/2$ para estado de oxidación 2 y $S = 2$ para estado de oxidación 3 [82], debiendo ser la línea $K\beta'$ del compuesto LaCoO_3 más alta que $\text{BiLa}_2\text{Co}_2\text{SbO}_9$. El Co tiene un $Z > 25$ y se deben incluir los efectos de transferencia de carga para representar teóricamente el espectro experimental, tal como propone Kawai *et al.* [35], pero para un análisis cualitativo el modelo de simple de Tsutsumi sigue siendo válido. Esta diferencia observada entre el modelo de Tsutsumi y los datos experimentales es debida que el compuesto LaCoO_3 no se encuentra en configuración de alto espín a temperatura ambiente, sino que se encuentra en una configuración de espín intermedio. Esto está de acuerdo a lo observado por otros autores [91]. Por tal motivo, el espín de este compuesto es $S = 1$ explicándose el comportamiento del pico $K\beta'$. Como en este caso sólo se cuenta con dos muestras de referencia no se realizaron regresiones lineales con los parámetros del espectro, en su lugar se muestran en la tabla 6.4 valores de aquellos parámetros que presentan diferencias entre los dos estados de oxidación y a partir de la comparación e interpolación se determinó el estado de oxidación de la muestra incognita. Viendo la intensidad de la $K\beta'$ se puede decir que el espín de la muestra incognita es igual al de LaCoO_3 . Por otro lado, si se calcula el estado de oxidación a partir del $\Delta K\beta_5$ se obtiene $(2,5 \pm 0,2)$, mientras que si se lo hace con $EK\beta_{1,3}$ resulta $(2,9 \pm 0,1)$. Estos dos resultados son distintos y no se cuenta con mayor información para descartar alguno de ellos, por lo tanto no se

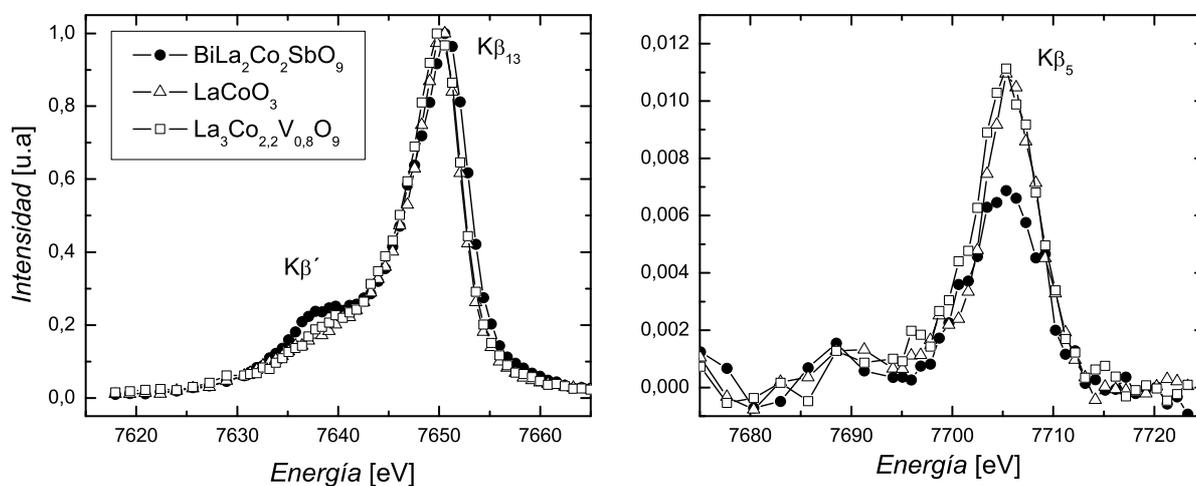


Figura 6.16: Espectros de emisión $K\beta$ del Co en la región de los compuestos de referencia $\text{BiLa}_2\text{Co}_2\text{SbO}_9$ y LaCoO_3 y de la muestra incógnita $\text{La}_3\text{Co}_{2.2}\text{V}_{0.8}\text{O}_9$. Se muestra ampliado el pico $K\beta_5$ para mostrar las diferencias entre los distintos compuestos.

puede concluir cuál es el estado de oxidación del Co en esta muestra incógnita. Para obtener un resultado concluyente sería necesario contar con un mayor número de patrones para realizar una mejor comparación.

También se desea caracterizar el estado de oxidación del Ni en un conjunto de muestras detalladas en la tabla 6.5. Para ello se midió su espectro $K\beta$ en los compuestos NiO y LaNiO_3 usados como muestras de referencia de estados de oxidación 2 y 3 respectivamente. En la figura 6.17 se muestran los espectros $K\beta$ de las muestras de referencias sobre la región $K\beta' - K\beta_{1,3}$. Se observa que no existen diferencias apreciables entre ambos espectros y por lo tanto no se puede hacer la determinación del estado de oxidación del Ni por esta técnica, debido a que las diferencias que pueden presentar no son observables para la resolución utilizada. En su lugar se cuantificó el estado de oxidación usando espectros de absorción en el régimen XANES. En la figura 6.18 se muestra el espectro XANES de las muestras de referencias donde si se observan diferencias claras entre uno y otro, particularmente en la energía del borde. A partir de las energías del borde se realizó la determinación de los estado de oxidación por medio de una interpolación lineal. Los resultados se muestran en la tabla 6.5.

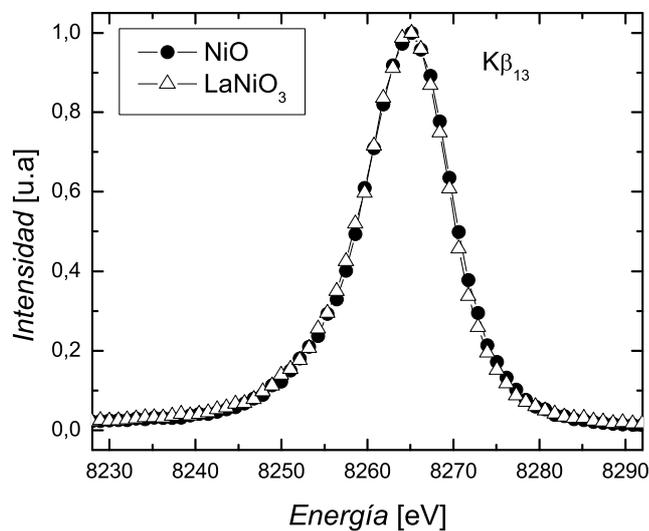


Figura 6.17: Espectros de emisión Kβ del Ni en la región Kβ' - Kβ_{1,3} de los compuestos de referencia NiO y LaNiO₃.

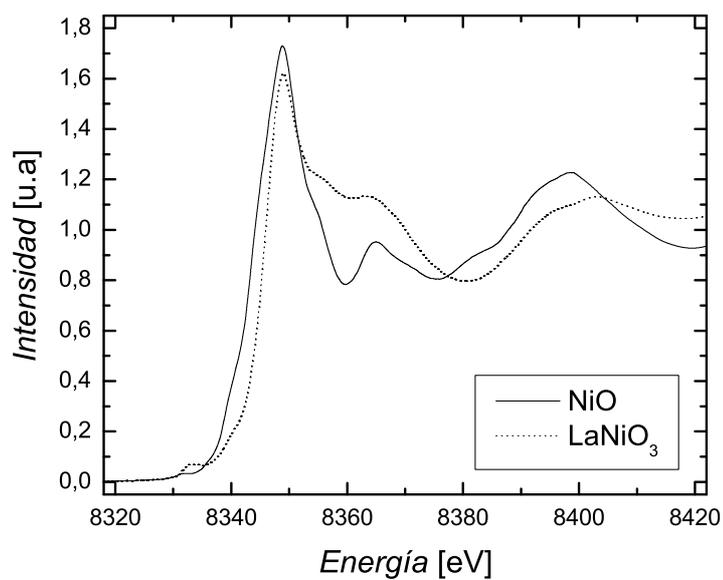


Figura 6.18: Espectros de absorción K del Ni en la región XANES de los compuestos de referencia NiO y LaNiO₃. Sobre esta región se substrajo un fondo lineal para hacer más visibles las variaciones.

Compuestos	E. del borde [eV]	Ox(Ni)
NiO	8341,33 ± 0,15	2
LaNiO ₃	8343,83 ± 0,15	3
LaBaNiSbO ₆	8341,61 ± 0,15	2,10 ± 0,15
La _{5/2} Bi _{1/2} Ni ₂ SbO ₉	8341,59 ± 0,15	2,10 ± 0,15
LaPbNiSbO ₆	8341,30 ± 0,15	1,98 ± 0,15
La ₃ Ni _{3/2} Co _{1/2} SbO ₉	8341,67 ± 0,15	2,13 ± 0,15
La ₃ Ni ₂ SbO ₉	8341,59 ± 0,15	2,10 ± 0,15
La _{2,8} Sr _{0,2} Ni ₂ SbO ₉	8341,74 ± 0,15	2,16 ± 0,15

Tabla 6.5: Resultados de la cuantificación del estado de oxidación del Ni a partir de la energía del borde de absorción K del Ni comparando con los espectros de referencia NiO y LaNiO₃.

6.4. Conclusiones

En esta sección se mostró la potencialidad de la técnica XES para cuantificar estados de oxidación. Se logró determinar estados de oxidación de muestras incógnitas BaLaMnSbO₆ y Mn_(2-x)V_(1+x)O₄ ($x = 0; 1/3; 1$) usando parámetros del espectro de emisión $K\beta$. Los resultados obtenidos mostraron consistencia entre la determinaciones a partir de diferentes parámetros espectrales y de determinaciones en distintos metales en un mismo compuesto. Estos resultados se corroboraron con los obtenidos por la técnica XAS, validando la utilización de la espectroscopía $K\beta$ de alta resolución para determinar estado de oxidación en muestras complejas. Sin embargo, la determinación de la coordinación del Mn a partir de la intensidad relativa de la línea $K\beta_5$ no es consistente con determinaciones estándares, como la intensidad del prepico del espectro XANES o a partir del refinamiento de patrones de difracción de neutrones. Esto muestra que la determinación de la coordinación a partir de la técnica XES no es confiable, o al menos en este caso. Esto se debe a la sobresimplificación de suponer a la línea $K\beta_5$ como puramente cruzada, ya que existen contribuciones $3d$ y $4s$ del metal en el OM que interviene en la transición y además el aporte de las transiciones cuadrupolares puede no ser despreciables. Todo esto aporta mayor complejidad al pico $K\beta_5$ diluyendo su dependencia con la coordinación.

En los compuestos de Co no fue posible encontrar un resultado concluyente porque se obtuvieron dos determinaciones distintas a partir de los parámetros espectrales $\Delta K\beta_5$ y $EK\beta_{1,3}$. En este caso sería necesario contar un mayor número de patrones para poder discernir entre las dos determinaciones anteriores.

Además se observó que para el Ni, los espectros de emisión $K\beta$ de las muestras de referencia son prácticamente iguales debido a que las diferencias que pueden presentar no son observables para la resolución utilizada. Una posible solución a este problema, sería aumentar la resolución del cristal analizador. Por ejemplo, si se hubiera podido construir un cristal de Si(111) en forma de tiras la resolución se disminuiría a la mitad y probablemente se distinguiría un espectro de otro. Para estos compuestos la determinación del estado de oxidación se realizó a partir de la técnica convencional XAS.

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas futuras

7.1. Conclusiones

En este trabajo de tesis se ha estudiado el espectro $K\beta$ de alta resolución en metales de transición de la primera serie para la caracterización de su entorno químico. Se llevó a cabo, un análisis teórico del origen de las líneas del espectro $K\beta$, se construyó el instrumental necesario para obtener los espectros, se realizaron estudios básicos del comportamiento del espectro en distintas muestras simple y se lo aplicó a la caracterización de compuestos más complejos con interés tecnológico. Luego de los capítulos presentados y de las discusiones planteadas se puede concluir que:

- Se implementó el programa DV- $X\alpha$ para explicar el origen de las líneas satélites del espectro $K\beta$ de acuerdo a la Teoría de Orbitales Moleculares. Los espectros calculados mostraron una correspondencia cualitativa con los espectros experimentales, no siendo preciso en las energías y representando a las transiciones como líneas sin tener en cuenta el ancho natural que poseen debido al tiempo de vida de los estados excitados. Además este programa no predice el origen de las líneas $K\beta'$ y $K\beta_x$ siendo necesario otro tipo de cálculos que tenga en cuenta los efectos de interacción de intercambio y de transferencia de carga. Usando este programa se logró identificar que la línea $K\beta''$ proviene de una transición desde el OM $4t_2$ para simetría tetraédrica y $4t_{1u}$ para octaédrica y que la línea $K\beta_5$ proviene principalmente de $6t_2$ para tetraédrica y $5t_{1u}$ para octaédrica. En ambos casos se calcularon las poblaciones de los OAs en los orbitales moleculares. Se observa que los OAs que más contribuyen en los orbitales moleculares que originan la transición $K\beta_5$, son el $2p$ del oxígeno y el $3d$ del átomo metálico para la simetría T_d , mientras que para simetría O_h la principal contribución es solamente del nivel $2p$ del oxígeno. En ambos casos, la línea $K\beta''$ se origina a partir de transiciones desde orbitales moleculares principalmente poblados por orbitales $2s$ del ligando, pudiendo ser considerada como una transición cruzada, como mencionan diversos autores [1, 76, 80].
- Se construyó un espectrómetro en retrodifracción en el laboratorio del grupo GEAN de FaMAF, usando como modelo uno ya construido en el LNLS. El nuevo espectrómetro mostró un desempeño satisfactorio en mediciones de compuestos de Cr y Mn. La ventaja principal de este espectrómetro frente al del LNLS, es que no es necesario montar y desmontar todo el espectrómetro al realizar cada serie de mediciones ya que se encuentra alojado en una cámara de vacío completamente dedicada para albergarlo. Además, se tiene completa disponibilidad del equipo en FaMAF lo que no ocurría con el espectrómetro anterior y se

pudo realizar un estudio de la resolución y se probó su estabilidad. Como contraposición, el inconveniente más importante que posee es que la excitación de la muestra se realiza con un tubo convencional de rayos X. Esta fuente de excitación es menos intensa que la radiación de sincrotrón del LNLS sumado al hecho que el haz es monocromático pudiendo ser seleccionada la energía de excitación de manera que sean muy eficientes las ionizaciones. Por lo que se reserva el *espectrómetro LNLS* para experimentos donde los metales de transición se encuentren más diluidos y demanden mayor flujo de fotones.

- Se realizaron mejoras considerables al espectrómetro montado en LNLS, las cuales comprenden un nuevo soporte para las rendijas y el elemento dispersor, nuevos portamuestras y un sistema tipo péndulo para el montaje y movimiento del detector. Estas actualizaciones mejoraron la estabilidad mecánica y facilitó su montaje y operación.
- Se construyeron dos cristales analizadores uno de Si(331) y otro de Si(111) para mejorar y ampliar el rango de los cristales del espectrómetro anterior. El primero fue construido a partir de un cilindro de Si monocristalino y con la finalidad de poder obtener espectros $K\beta$ de V y el segundo con pequeños cristales en formas de tiras para mejorar la resolución de los espectros $K\beta$ de Ni. La construcción del analizador de Si(331) llevó un proceso complicado y laborioso, donde fue necesario orientar el monocristal de Si, cortarlo en finas láminas, pulir las láminas una por una, luego realizarle un acanalado en dos direcciones cada 1 mm y pegarlas sobre un vidrio cóncavo. Este cristal analizador mostró un muy buen desempeño en la caracterización de espinelas de V. El cristal de Si(111), llevó una construcción más simple, se partió de una lámina ya orientada y sólo fue necesario realizar el acanalado en una dirección y pegarla sobre un vidrio cóncavo. Sin embargo, al momento del pegado las tiras se quebraron y se desorientaron por lo que se tuvo que descartar.
- De los capítulos de caracterización en óxidos simples de los efectos del entorno químico, se pudo ver que la posición de la línea principal $K\beta_{1,3}$ se corre hacia energías menores a medida que aumenta la valencia del metal y se lo atribuye a las contribuciones de los multipletes. Se pudo observar que la tendencia general del cambio de energía de $K\beta'$ con respecto a la línea principal es aumentar con el espín nominal $3d$ del metal. Para un estado de oxidación dado, particularmente para el Mn^{2+} , la energía relativa de la línea $K\beta'$ puede ser considerada como una función de espín efectivo. La intensidad relativa de la línea $K\beta'$ muestra una tendencia creciente en función del espín nominal. La posición en energía de las líneas $K\beta_{1,3}$ y $K\beta_5$ muestran las tendencias esperadas de acuerdo a los resultados de otros autores y con los cálculos teóricos con el DV- $X\alpha$ para $\Delta EK\beta_5$. La $K\beta_{1,3}$ se corre hacia energías menores por incremento unitario del estado de oxidación y la $K\beta_5$ lo hace hacia energías mayores. La probabilidad relativa de transición de la $K\beta''$ por enlace Metal-O decrece exponencialmente en función de la distancia de enlace del metal a los primeros vecinos. Este comportamiento fue encontrado con anterioridad para el Mn [12], pero no para compuestos Cr. Los datos experimentales del Cr^{4+} fueron útiles para discernir las discrepancia de comportamiento de los parámetros espectrales mostrados en distintos trabajos.
- Se mostró la potencialidad de la técnica XES para cuantificar estados de oxidación. Se logró determinar estados de oxidación de muestras incógnitas $BaLaMnSbO_6$ y $Mn_{(2-x)}V_{(1+x)}O_4$ ($x = 0; 1/3; 1$) usando parámetros del espectro de emisión $K\beta$. Los resultados obtenidos mostraron consistencia entre la determinaciones a partir de diferentes parámetros espectrales y de determinaciones en distintos metales en un mismo compuesto y se corroboraron

los resultados por la técnica XAS. Esto valida la utilización de la espectroscopía $K\beta$ de alta resolución para determinar estado de oxidación en muestras complejas, con la ventaja de no necesitar un sincrotrón para obtener los espectros. Sin embargo, la determinación de la coordinación del Mn a partir del área relativa de la línea $K\beta_5$ no es consistente con determinaciones estándares usando el área del prepico del borde de absorción K o a partir de un refinamiento de patrones de difracción de neutrones. Lo que muestra que la determinación de la coordinación a partir de la técnica XES no es confiable, o al menos en este caso. Esto se debe a la sobresimplificación de suponer a la línea $K\beta_5$ como puramente cruzada, ya que existen contribuciones $3d$ y $4s$ del metal en el OM que interviene en la transición y además el aporte de las transiciones cuadrupolares puede no ser despreciables. Esta diversidad de contribuciones aportan mayor complejidad al pico $K\beta_5$ diluyendo su dependencia con la coordinación. En el compuesto de Co no fue posible encontrar un resultado concluyente porque las determinaciones a partir de diferentes parámetros espectrales arrojaron resultados distintos, siendo necesario aumentar el número de muestras de referencia que ayuden a corroborar alguna de las determinaciones. Además se mostró que para el Ni, los espectros $K\beta$ de las muestras de referencia son prácticamente iguales. Para poder observar si existe alguna diferencia entre éstos que permitan ser usados como referencias de estados de oxidación, sería necesario aumentar la resolución del espectrómetro. Por ejemplo, si se hubiera podido construir un cristal de Si(111) en forma de tiras la resolución se disminuiría a la mitad y probablemente hubiese sido posible encontrar alguna diferencia. En este caso, la determinación del estado de oxidación se hizo a partir de la técnica XAS. Se puede concluir por lo aquí expuesto que la espectroscopía $K\beta$ es útil para determinar el estado de oxidación en muestras desconocidas si se cuenta con patrones adecuados y la resolución en energía suficiente para registrar variaciones espectrales de distintos entornos químicos específicos.

7.2. Perspectivas futuras

El desarrollo instrumental realizado en esta tesis permitió adquirir experiencia en la construcción de espectrómetros. Esto abre la puerta para el desarrollo de nuevos dispositivos, o adaptaciones de los ya construidos, para mejorar las prestaciones experimentales en GEAN o en LNLS que permitan ampliar el estudio experimental de interacción de la radiación con la materia.

Las conclusiones de esta tesis deja plasmada la potencialidad de la espectroscopía $K\beta$ de alta resolución para la caracterización de compuestos, sobre todo con la utilización del instrumental montado en los laboratorios en FaMAF. Este instrumental aun no puede suplantar por completo al montado en el LNLS debido a sus limitaciones fuente de rayos X, quedando pendiente una actualización que reemplace el tubo convencional de rayos X por un tubo de ánodo rotatorio. El número de cristales analizadores que se dispone es suficiente para cubrir todos los metales de transición de la primera serie (salvo el Sc), pero algunos lo hacen a un ángulo muy lejano a la retrodifracción, degradando la resolución. Particularmente esto ocurre con el Fe, se pueden obtener espectros $K\beta$ a un ángulo de 66° con un cristal de Si(110) en la reflexión (440), siendo no muy conveniente. Entonces sería conveniente desarrollar un nuevo analizado que permita acercarse más a los 90° . Uno posible sería de Si(531) que se podría construir siguiendo la misma metodología que el ya construido de Si(331).

Es necesario un estudio más profundo de las contribuciones sobre la línea $K\beta_5$ que ayuden a comprender sus cambios con el entorno químico, particularmente con la coordinación. Además, para corroborar los resultados sería interesante comparar usando muestras simples con la técnica

EXAFS, que permitan un simple refinamiento.

Los efectos del entorno químico en el espectro de emisión de rayos X no se encuentran solamente en la línea $K\beta$, también está presente en las líneas $K\alpha$ y en las L lo cual ya ha sido observado por otros autores, esto puede ser materia de estudio en investigaciones futuras.

El instrumental construido permite a futuro poder continuar realizando caracterizaciones de manera sistemática que ayuden al desarrollo de nuevos materiales.

Bibliografía

- [1] P. Glatzel and U. Bergmann. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes - electronic and structural information. *Coordination Chemistry Reviews*, 249:65–95, 2005.
- [2] M. Torres Deluigi. *Caracterización estructural de compuestos por espectrometría de rayos X de emisión $K\beta$, de alta resolución*. PhD thesis, Universidad Nacional de San Luis, 2005.
- [3] H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko. Discrete variational $X\alpha$ cluster calculations. I. application to metal clusters. *Journal of the Physical Society of Japan*, 45:875–883, 1978.
- [4] H. Adachi, T. Mukoyama, and J. Kawai. *Hartree-Fock-Slater method for materials science: the DV- $X\alpha$ method for design and characterization of materials*. Springer series in materials science. Springer, 2006.
- [5] G. Tirao. *Desarrollo de un analizador esférico de rayos X y su aplicación al estudio de excitaciones electrónicas en Be*. PhD thesis, FaMAF-UNC, 2002.
- [6] R. Jenkins. *An introduction to X-ray spectrometry*. Heyden, 1976.
- [7] J. J. Brehm and W. J. Mullin. *Introduction to the structure of matter: a course in modern physics*. Wiley, 1989.
- [8] M. L. López, S. Ceppi, G. G. Palancar, L. E. Olcese, G. Tirao, and B. M. Toselli. Elemental concentration and source identification of PM10 and PM2.5 by SR-XRF in Córdoba City, Argentina. *Atmospheric Environment*, 45:5450 – 5457, 2011.
- [9] L. S. Birks. *X-ray spectrochemical analysis*. John Wiley and Sons Ltd, New York, 2^o edition, 1969.
- [10] J. A. Bearden. X-ray wavelengths. *Reviews of Modern Physics*, 39:78–124, 1967.
- [11] G. Peng, F. M. F. DeGroot, K. Hämäläinen, J. A. Moore, X. Wang, M. M. Grush, J.B. Hastings, D. P. Siddons, W. H. Armstrong, O. C. Mullins, and S. P. Cramer. High-resolution Manganese X-ray fluorescence spectroscopy. Oxidation-state and spin-state sensitivity. *Journal of the American Chemical Society*, 116:2914–2920, 1994.
- [12] U. Bergmann, C. R. Horne, T. J. Collins, J. M. Workman, and S. P. Cramer. Chemical dependence of interatomic X-ray transition energies and intensities - a study of Mn $K\beta''$ and $K\beta_{2,5}$ spectra. *Chemical Physics Letters*, 302:119–124, 1999.

- [13] S. D. Gamblin and D. S. Urch. Metal $K\beta$ X-ray emission spectra of first row transition metal compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 113:179–192, 2001.
- [14] W. Hua, K. Zhou, Y. Huang, Q. Qian, W. He, S. Ma, W. Chu, T. Hu, and Z. Wu. Experiment investigation of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ by high-resolution X-ray emission and spin-polarized X-ray absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70:462–465, 2008.
- [15] Q. Qian, T. A. Tyson, C. C. Kao, J. P. Rueff, F. M. F. De Groot, M. Croft, S. W. Cheong, M. Greenblatt, and M. A. Subramanian. Valence measurement of Mn oxides using Mn $K\beta$ emission spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61:457–460, 2000.
- [16] K. Sakurai and H. Eba. Chemical characterization using relative intensity of Manganese $K\beta'$ and $K\beta_{2,5}$ X-ray fluorescence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 199:391–395, 2003.
- [17] K. Tsutsumi, H. Nakamori, and K. Ichikawa. X-ray Mn $K\beta$ emission spectra of Manganese oxides and manganates. *Physical Review B*, 13:929–933, 1976.
- [18] H. Eba and K. Sakurai. Site occupancy determination for Manganese in some spinel-type oxides by $K\beta$ X-ray fluorescence spectra. *Journal of Solid State Chemistry*, 178:370–375, 2005.
- [19] E. Merzbacher. *Quantum mechanics*. Wiley international editions. J. Wiley, 1970.
- [20] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23:1833–1840, 1955.
- [21] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, INC., 1989.
- [22] J. C. Slater. Statistical exchange-correlation in the self-consistent field. *Advances in Quantum Chemistry*, 6:1–92, 1972.
- [23] J. Stöhr. *NEAXFS Spectroscopy*. Springer, 1992.
- [24] H. Nakamatsu, T. Mukoyama, and H. Adachi. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32:23–25, 1993.
- [25] T. Mukoyama, K. Taniguchi, and H. Adachi. Chemical effect on $K\alpha:K\beta$ X-ray intensity ratios. *Physical Review B*, 34:3710–3716, 1986.
- [26] H. Adachi. Theoretical calculation of molecular photoelectron spectrum by the first principles DV- $X\alpha$ molecular orbital method. *Advances in Quantum Chemistry*, 29:179 – 192, 1998.
- [27] F. Herman and S. Skillman. *Atomic structure calculations*. Prentice-Hall, 1963.
- [28] F. W. Averill and D. E. Ellis. An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Application to $FeCl_4$. *Journal of Chemical Physics*, 59:6412–6418, 1973.
- [29] J. C. Slater. *Quantum theory of molecules and solids*. McGraw, 1974.

- [30] J. C. Slater. *The calculation of molecular orbitals*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1979.
- [31] G. Tiraio, S. Ceppi, A. L. Cappelletti, and E. V. Pannunzio Miner. Oxidation state characterization in Cr oxides by means of Cr-K β emission spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(3):199 – 205, 2010.
- [32] J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter. *Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. Oxford University Press, 4^o edition, 1997.
- [33] J. A. Bearden and A. F. Burr. Reevaluation of X-ray atomic energy levels. *Reviews of Modern Physics*, 39:125–142, 1967.
- [34] K. S. Srivastava, S. Singh, A. K. Srivastava, R. S. Nayal, A. Chaubey, and P. Gupta. Electron-electron interaction in transition-metal X-ray emission spectra. *Physical Review A*, 25:2838–2844, 1982.
- [35] J. Kawai, M. Takami, and C. Satoko. Multiplet structure in Ni K X-ray fluorescence spectra of Nickel compounds. *Physical Review Letters*, 65:2193–2196, 1990.
- [36] F. M. F. De Groot, A. Fontaine, C. C. Kao, and M. Krisch. Charge transfer multiplet calculations of the K β X-ray emission spectra of divalent nickel compounds. *Journal of Physics Condensed Matter*, 6:6875–6884, 1994.
- [37] S. P. Limandri, A. C. Carreras, R. D. Bonetto, and J. C. Trincavelli. K β satellite and forbidden transitions in elements with $12 \leq Z \leq 30$ induced by electron impact. *Physical Review A*, 81:012504, 2010.
- [38] S. S. Raju, B. Seetharami Reddy, M. V. R. Murti, and L. Mombasawala. A study of K X-ray hyper-satellites and KMM Radiative Auger Effect (RAE) of the elements $19 \leq Z \leq 25$ by photon excitation. *X-Ray Spectrometry*, 36:35–41, 2007.
- [39] D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lytle. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray absorption fine structure. *Physical Review Letters*, 27:1204–1207, 1971.
- [40] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, and M. J. Eller. Multiple-scattering calculations of X-ray absorption spectra. *Physical Review B*, 52:2995–3009, 1995.
- [41] M. Newville. *Fundamentals of XAFS*. University of Chicago, 2004.
- [42] B. D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley series in metallurgy and materials. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 3^o edition, 1967.
- [43] A. Authier. *Dynamical theory of X-ray diffraction*. Oxford University Press, 2004.
- [44] Y. Gohshi, Y. Hukao, and K. Hori. A wide-range, single-axis, vacuum two-crystal spectrometer for fluorescent X-ray analysis. *Spectrochimica Acta - Part B: Atomic Spectroscopy*, 27:135 – 142, 1972.
- [45] Y. Gohshi, H. Kamada, K. Kohra, T. Utaka, and T. Arai. Wide range two-crystal vacuum X-ray spectrometer for chemical state analysis. *Applied Spectroscopy*, 36:171–174, 1982.

- [46] K. Taniguchi. Simple quasi-two-crystal X-ray spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 54:559–562, 1983.
- [47] T. Konishi, K. Nishihagi, and K. Taniguchi. Gearless two-crystal X-ray spectrometer for chemical state analysis. *Review of Scientific Instruments*, 62:2588–2592, 1991.
- [48] D. Horiguchi, K. Yokoi, H. Mizota, S. Sakakura, H. Oohashi, Y. Ito, T. Tochio, A. M. Vlaicu, H. Yoshikawa, S. Fukushima, H. Yamaoka, and T. Shoji. Anti-parallel crystal spectrometer at BL15XU in SPring-8, first results. *Radiation Physics and Chemistry*, 75:1830 – 1834, 2006.
- [49] G. Tirao, G. Stutz, and C. Cusatis. An inelastic X-ray scattering spectrometer at LNL. *Journal of Synchrotron Radiation*, 11:335–342, 2004.
- [50] M. Torres Deluigi, G. Tirao, G. Stutz, C. Cusatis, and J. A. Riveros. Dependence with the oxidation state of X-ray transition energies, intensities and natural line widths of CrK β spectra. *Chemical Physics*, 325:477–484, 2006.
- [51] S. Ceppi, G. Tirao, G. Stutz, and J. A. Riveros. Chemical environment effects on the K β emission spectra in P compounds. *Chemical Physics*, 354:80–85, 2008.
- [52] G. Tirao, C. Cusatis, and G. Stutz. Construction of a focusing high-resolution crystal analyser for X-rays. *X-Ray Spectrometry*, 31:158–161, 2002.
- [53] P. Glatzel, U. Bergmann, F. M. F. De Groot, and S. P. Cramer. Influence of the core hole on K β emission following photoionization or orbital electron capture: A comparison using MnO and ⁵⁵Fe₂O₃. *Physical Review B*, 64:451091–4510910, 2001.
- [54] G. Vankó, T. Neisius, G. Molnár, F. Renz, S. Kárpáti, A. Shukla, and F. M. F. De Groot. Probing the 3d spin momentum with X-ray emission spectroscopy: The case of molecular-spin transitions. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:11647–11653, 2006.
- [55] S. Limandri, S. Ceppi, G. Tirao, G. Stutz, C. G. Sánchez, and J.A. Riveros. High resolution study of K β' and K $\beta_{1,3}$ X-ray emission lines from Mn-compounds. *Chemical Physics*, 367:93 – 98, 2010.
- [56] C. Franchini, R. Podloucky, J. Paier, M. Marsman, and G. Kresse. Ground-state properties of multivalent Manganese oxides: Density functional and hybrid density functional calculations. *Physical Review B*, 75:195128, 2007.
- [57] A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan. X-ray spectra and chemical binding. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 49:A5, 1989.
- [58] Y. Gohshi and A. Ohtsuka. The application of chemical effects in high resolution X-ray spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B: Atomic Spectroscopy*, 28:179–188, 1973.
- [59] F. M. F. De Groot and A. Kotani. *Core level spectroscopy of solids*. Taylor & Francis CRC press, 2008.
- [60] T. A. Tyson, Q. Qian, C. C. Kao, J. P. Rueff, F. M. F. De Groot, M. Croft, S. W. Cheong, M. Greenblatt, and M. A. Subramanian. Valence state of Mn in Ca-doped LaMnO₃ studied by high-resolution Mn K β emission spectroscopy. *Physical Review B*, 60:4665–4674, 1999.

- [61] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, and J. M. Soler. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 215:809–817, 1999.
- [62] X. Wang, F. M. F. De Groot, and S. P. Cramer. Spin-polarized X-ray emission of 3d transition-metal ions: A comparison via $K\alpha$ and $K\beta$ detection. *Physical Review B*, 56:4553–4564, 1997.
- [63] M. Lenglet. Spectroscopic study of the chemical bond in 3d transition metal oxides. correlation with the ionic-covalent parameter. *Trends Chemical Physics*, 6:121–142, 1997.
- [64] F. M. F. De Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky. 2p X-ray absorption of 3d transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field. *Physical Review B*, 42:5459–5468, 1990.
- [65] A. von dem Borne, R. L. Johnson, B. Sonntag, M. Talkenberg, A. Verwey, P. Wernet, J. Schulz, K. Tiedtke, C. Gerth, B. Obst, P. Zimmermann, and J. E. Hansen. Suppression of the low-spin multiplet components in the 3p photoelectron spectra of atomic and solid 3d metals. *Physical Review A*, 62:052703–052701, 2000.
- [66] D. S. Urch. X-ray emission spectroscopy. *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, 3:1–39, 1979.
- [67] B. Hermsmeier, C. S. Fadley, M. O. Krause, J. Jimenez-Mier, P. Gerard, and S. T. Manson. Direct evidence from gas-phase atomic spectra for an unscreened intra-atomic origin of outer-core multiplet splittings in solid Manganese compounds. *Physical Review Letters*, 61:2592–2595, 1988.
- [68] S. J. Oh, G. H. Gweon, and J. G. Park. Origin of 3s splittings in the photoemission spectra of Mn and Fe insulating compounds. *Physical Review Letters*, 68:2850–2853, 1992.
- [69] R. J. Lad and V. E. Henrich. Electronic structure of MnO studied by angle-resolved and resonant photoemission. *Physical Review B*, 38:10860–10869, 1988.
- [70] T. Kotani. Exact exchange potential band-structure calculations by the linear muffin-tin orbital-atomic-sphere approximation method for Si, Ge, C, and MnO. *Physical Review Letters*, 74:2989–2992, 1995.
- [71] C. Suzuki, J. Kawai, H. Adachi, and T. Mukoyama. Electronic structures of 3d transition metal (Ti-Cu) oxides probed by a core hole. *Chemical Physics*, 247:453–470, 1999.
- [72] K. Schwarz. CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 16:L211–L215, 1986.
- [73] K. Suzuki and P. M. Tedrow. Longitudinal magnetoresistance of CrO₂ thin films. *Applied Physics Letters*, 74:428–429, 1999.
- [74] J. Dai and J. Tang. Junction-like magnetoresistance of intergranular tunneling in field-aligned Chromium dioxide powders. *Physical Review B*, 63:544341–544344, 2001.
- [75] S. A. Chambers and Y. K. Yoo. New materials for spintronics. *MRS Bulletin*, 28:706–707, 2003.

- [76] A. S. Koster and H. Mendel. X-ray $K\beta$ emission spectra and energy levels of compounds of 3d-transition metals-I. Oxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31:2511–2522, 1970.
- [77] M. Lenglet, M. Sakout, J. Dürr, and G. Wrobel. X-ray $CrK\beta$ emission and K absorption spectra in mixed Copper Chromium oxides. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular Spectroscopy*, 46:1101–1106, 1990.
- [78] J. Lihara, T. Omori, K. Yoshihara, and K. Ishii. Chemical effects in Chromium L X-rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, 75:32–34, 1993.
- [79] H. Adachi and K. Taniguchi. Discrete variational $X\alpha$ cluster calculations. IV. application to X-ray emission study. *Journal of the Physical Society of Japan*, 49:1944–1953, 1980.
- [80] T. Mukoyama, K. Taniguchi, and H. Adachi. Interatomic contributions to molecular X-ray emission rates. *Physical Review B*, 41:8118–8121, 1990.
- [81] E. V. Pannunzio-Miner, J. M. De Paoli, R. D. Sánchez, and R. E. Carbonio. Crystal and magnetic structure and cation distribution of $Mn_{(2-x)}V_{(1+x)}O_4$ spinels ($x = 0; 1/3$ and 1). *Materials Research Bulletin*, 44:1586 – 1591, 2009.
- [82] A. R. West. *Solid state chemistry and its applications*. Wiley, New York, 1984.
- [83] M. J. Martinez-Lope, J. A. Alonso, and M. T. Casais. Synthesis, crystal and magnetic structure of the new double perovskite Ba_2MnMoO_6 . *ChemInform*, 34, 2003.
- [84] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, 395:677–680, 1998.
- [85] J. Gopalakrishnan, A. Chattopadhyay, S. B. Ogale, T. Venkatesan, R. L. Greene, A. J. Millis, K. Ramesha, B. Hannoyer, and G. Marest. Metallic and nonmetallic double perovskites: A case study of A_2FeReO_6 ($A=Ca, Sr, Ba$). *Physical Review B*, 62:9538–9542, 2000.
- [86] H. Müller-Buschbaum. The crystal chemistry of AM_2O_4 oxometallates. *Journal of Alloys and Compounds*, 349:49–104, 2003.
- [87] S. M. Yunus, H. Yamauchi, A. K. M. Zakaria, N. Igawa, A. Hoshikawa, Y. Haga, and Y. Ishii. Neutron diffraction studies of the magnetic ordering in the spinel oxide system $Mg_xCo_{1-x}Cr_xFe_{2-x}O_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 455:98–105, 2008.
- [88] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski. Colossal magnetoresistance in Cr-based chalcogenide spinels. *Nature*, 386:156–159, 1997.
- [89] A. Ramos, H. Tolentino, and M. C. M. Alves. Energy resolution at LNLS -XAS. *Beamline Internal Report MeT-02/99*, 1999.
- [90] A. Michalowicz, J. Moscovici, D. Muller-Bouvet, and K. Provost. MAX: Multiplatform Applications for XAFS. *Journal of Physics: Conference Series*, 190:012034, 2009.

- [91] R. Schmidt, J. Wu, C. Leighton, and I. Terry. Dielectric response to the low-temperature magnetic defect structure and spin state transition in polycrystalline LaCoO_3 . *Physical Review B*, 79:125105, 2009.

Índice de figuras

2.1. Esquema de ionización fotoeléctrica y desexcitación a través de emisión radiativa fluorescente y emisión Auger. Las líneas horizontales representan los niveles de energía, los puntos negros los electrones y los blancos las vacancias. Se desprecian los efectos de relajación, la energías involucradas corresponden a las energías de los niveles.	7
2.2. Diagrama de niveles de energías de un átomo y las transiciones electrónicas. A los costados de cada nivel (líneas horizontales) se ubica su nombre, las líneas verticales indican las transiciones o líneas de diagrama con sus respectivos nombres.	9
2.3. Espectro de emisión de rayos X de un filtro atmosférico [8]. Se identifica el origen de cada pico observado para la caracterización de los elementos presentes en el filtro. El pico de argón proviene de la ionización del aire atravesado por el haz que excita la muestra y no del filtro. La terminología $K\alpha$ y $K\beta$ corresponde al conjunto de líneas $K\alpha$ y $K\beta$ no pudiendo resolverse su estructura debido al acoplamiento espín-orbita.	10
2.4. Espectro de emisión $K\beta$ de alta resolución correspondiente al compuesto MnO_2 medido en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón. Se indican las líneas observadas $K\beta'$, RAE, $K\beta_x$, $K\beta_{1,3}$, $K\beta''$ y $K\beta_5$	11
2.5. Diagrama de orbitales moleculares (OM) para el CrO_3 calculado con el programa DV-X α usando el modelo de <i>cluster</i> molecular CrO_4^{2-} con simetría tetraédrica. Se muestra la composición de los OMs en términos de los OAs. La notación de los OMs tiene información de la simetría del orbital siguiendo la teoría de grupo puntuales. Los niveles de energía atómicos fueron sacados de las tablas de Bearden y Burr [33]. La ocupación de cada OM es indicada por puntos negros (●) y las vacancias por puntos blancos (○). La escala en energía fue distorsionada para hacer más visibles los orbitales más externos. Se muestran las transiciones del espectro $K\beta$ que se pueden explicar con TOM. La intensidad de la flecha es indicativa de la intensidad de la línea. Este diagrama es extendible a cualquier compuesto tetraédrico de un metal de transición de la primera serie.	16

2.6.	Diagrama de orbitales moleculares (OM) para el CrO_2 calculado con el programa DV- $X\alpha$ usando el modelo de <i>cluster</i> molecular CrO_6^{8-} con simetría octaédrica. Se muestran la composición de los OM en términos de los OAs. La notación de los OM tiene información de la simetría del orbital siguiendo la teoría de grupo puntuales. Los niveles de energía atómicos fueron sacados de las tablas de Bearden y Burr [33]. La ocupación de cada OM es indicada por puntos negros (●) y las vacancias por puntos blancos (○). La escala en energía fue distorsionada para hacer más visibles los orbitales más externos. Se muestran las transiciones del espectro $K\beta$ que se pueden explicar con TOM. La intensidad de la flecha es indicativa de la intensidad de la línea. Este diagrama es extendible a cualquier compuesto octaédrico de un metal de transición de la primera serie.	17
2.7.	Espectro de emisión Cr- $K\beta$ de CrO_3 . (—): datos experimentales. Las líneas verticales indican las líneas de emisión teóricas predichas por el método DV- $X\alpha$. Estas líneas fueron corridas para hacer coincidir en energía el pico $K\beta_{1,3}$. Los OM correspondientes a cada transición se indican para cada línea.	18
2.8.	Espectro de emisión Cr- $K\beta$ de CrO_2 . (—): datos experimentales. Las líneas verticales indican las líneas de emisión teóricas predichas por el método DV- $X\alpha$. Estas líneas fueron corridas para hacer coincidir en energía el pico $K\beta_{1,3}$. Los OM correspondientes a cada transición se indican para cada línea.	18
2.9.	Origen de las líneas $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$ en función de la interacción de intercambio $3p3d$. La ocupación electrónica de los niveles está indicada con un punto negro (●) indicando su espín. Los puntos grises (◐) representan los electrones involucrados en la transición $K\beta$	21
2.10.	Absorción de rayos X en una muestra paralela de espesor x . I_0 representa la intensidad del haz incidente y I_t la del haz transmitido.	23
2.11.	Espectro de absorción de rayos X K del Ni para el NiO. Se muestran las regiones XANES y EXAFS.	24
2.12.	Espectro de absorción XANES K del Fe para distintos óxidos de Fe y para hierro metálico. Se observa como crece la posición del borde en función del estado de oxidación.	26
2.13.	Espectro de absorción XANES K del Cr para Cr^{3+} y Cr^{6+} . En el Cr^{6+} se observa un pronunciado prepico por formar compuestos con simetría tetraédrica, mientras que Cr^{3+} prácticamente no tiene, por formar compuestos con simetría octaédrica.	27
3.1.	Esquema de difracción sobre los planos de un cristal. Se muestra los rayos X que inciden con un ángulo θ_B sobre un cristal de espaciamiento interplanar d . $2l$ representa la diferencia de camino óptico entre los dos haces incidentes.	29
3.2.	Esquema de un espectrómetro convencional WDS con un cristal plano y un colimador (tipo soler) de aceptación angular S/L	31
3.3.	Esquema de un espectrómetro de dos cristales en configuración antiparalela.	31
3.4.	Esquema de un espectrómetro de retrodifracción en geometría Johann. El detector, la muestra y el cristal analizador se ubica sobre una circunferencia llamada círculo de Rowland.	33

3.5.	Vista completa del espectrómetro de retrodifracción montado en el LNLS. Se muestra el haz de rayos X (línea negra continua) incidentes, las rendijas, el portamuestra, el soporte para el cristal analizador, el detector montado en un brazo (péndulo) y su sistema de tracción a través de una polea y un trasladador, el detector monitor del haz incidente y la cámara de vacío.	34
3.6.	Vista detallada de las rendijas, porta muestra y sistema de monitoreo del haz.	35
3.7.	Vista detallada de la parte inferior del péndulo y del sistema de tracción.	35
3.8.	Vista superior del <i>espectrómetro GEAN</i> . Se muestra el camino de los haces de rayos X (línea negra continua), las rendijas que conforman el haz, el portamuestras, el goniómetro adaptado, el anillo soporte del cristal analizador y el detector.	37
3.9.	Soporte del analizador. Se muestra el anillo de sujeción del cristal analizador y el sistema de movimiento en la dirección sagital.	37
3.10.	Brazo del detector. Se muestra el detector, su soporte y el tornillo sin fin que mueve el detector a lo largo del brazo para regular la distancia detector-analizador.	38
3.11.	Portamuestras. Se muestra el tambor con lugar para 5 muestras accionado por un motor paso a paso.	38
3.12.	Rendijas de colimación. Se muestran las rendijas accionadas por un tornillo micrométrico, la cámara de video y el sistema de iluminación.	39
3.13.	Rango de aplicación de los cristales analizadores Si(100), Si(110), Si(111), Ge(110) y Ge(111), calculado para θ_B entre 90° y 60° . Se muestran las posiciones en energía para las líneas $K\beta$ para los metales de transición de la primera fila. También se muestra el rango para Si(331) necesario para analizar el espectro V- $K\beta$	40
3.14.	Ancho del pico $K\beta_{1,3}$ de un espectro $K\beta$ de Co en función del $h_{ }$ medido con el cristal Ge(111). Fue determinado usando un ajuste gaussiano sobre el pico. Los errores provienen del ajuste.	42
3.15.	Láminas de Si(331) de 0,5 mm cortadas a partir de un tarugo de Si de 2". Sus formas irregulares son debidas a quebraduras en el proceso de corte. Su forma elíptica se debe al corte oblicuo sobre los cilindros.	43
3.16.	Goniómetro $\theta - 2\theta$. Se muestra el tubo de rayos X, el orientados ubicado al centro indicando su eje principal y el detector.	43
3.17.	Máquina de corte. Se muestra la sierra diamantada de 200 mm de diámetro y 2,3 mm de espesor y el cilindro de Si ya cortado montado sobre el orientador.	44
3.18.	Espectro experimental de emisión de Mn- $K\beta$ para el compuesto $ZnMn_2O_4$. Se muestra sobre la región $K\beta' - K\beta_{1,3}$ el modelo de ajuste para las líneas $K\beta'$, RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$, $K\beta_x$ y $K\beta_{1,3}$. Datos experimentales (\circ), curva de ajuste (—) y las 4 contribuciones de las curvas Voigt y EMG (\cdots).	46
3.19.	Espectro experimental de emisión de Mn- $K\beta$ para el compuesto $ZnMn_2O_4$. Se muestra sobre la región $K\beta'' - K\beta_5$ el modelo de ajuste para las líneas $K\beta''$ y $K\beta_5$. Datos experimentales (\circ), curva de ajuste (—) y las 3 contribuciones de las curvas Voigt (\cdots).	47
3.20.	Error de enrase. Se muestra la variación en el ángulo de Bragg ($\Delta\theta$) debido a un apartamiento de la posición de la muestra por un error de enrase (Δx).	48
4.1.	Espectros de emisión experimental de Mn- $K\beta$ para compuestos de Mn-O. Se muestran los estados de oxidación para cada compuesto y se indican las líneas $K\beta'$, $K\beta_x$ y $K\beta_{1,3}$	51

4.2.	Espectro de emisión $K\beta$ de MnF_2 . Datos experimentales (\circ), curva de ajuste ($—$) y las 3 contribuciones de las curvas Voigt (\cdots). Las líneas verticales muestran las líneas de emisión teóricas [11].	52
4.3.	Primer momento de la línea $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Se muestra un ajuste lineal para los compuestos Mn-O ($—$) y Mn-F (\cdots). Los otros compuestos en orden ascendente de $M1-K\beta_{1,3}$ son: MnSe, MnS, $MnCl_2$, $MnCO_3$, $MnSO_4$, que están ligeramente corridos en x para hacerlos más visibles. Lo mismo ocurre con los compuestos Mn_2O_3 y MnF_3	53
4.4.	Energía de la línea $K\beta'$ relativa a la línea $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Se muestra un ajuste lineal para los compuestos Mn-O ($—$). Los otros compuestos de Mn^{2+} en orden ascendente de $\Delta E'$ son: MnSe, MnS, $MnCl_2$, $MnCO_3$, $MnSO_4$. Algunos compuesto de Mn^{2+} y Mn^{3+} están ligeramente corridos en x para hacerlos más visibles.	55
4.5.	Energía de la línea $K\beta'$ relativa al la línea $K\beta_{1,3}$ en función de la carga neta del Mn para compuestos de Mn^{2+} . Se muestra un ajuste lineal.	56
4.6.	Energía de la línea $K\beta'$ relativa al la línea $K\beta_{1,3}$ en función del espín efectivo $3d$ del Mn para compuestos de Mn^{2+} . Se muestra un ajuste lineal.	57
4.7.	Intensidad de la línea $K\beta'$ relativa a la intensidad total de la región $K\beta$ (línea $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$) en función del estado de oxidación. Se muestra un ajuste lineal para los compuestos Mn-O ($—$). Los otros compuestos de Mn^{2+} en orden ascendente de $IK\beta'$ son: MnSe, MnS, $MnCl_2$, $MnCO_3$, $MnSO_4$. Algunos compuesto de Mn^{2+} y Mn^{3+} están ligeramente corridos en x para hacerlos más visibles.	57
4.8.	Intensidad de la línea $K\beta'$ relativa a la intensidad total de la región $K\beta$ (línea $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$) en función del espín efectivo $3d$ para compuestos de Mn^{2+} . Se muestra un ajuste lineal.	58
5.1.	Líneas satélites del espectro de emisión Cr- $K\beta$ del Cr^0 y de los óxidos estudiados. Se indican las líneas $K\beta''$ y $K\beta_5$	61
5.2.	Energía de la línea principal $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Los datos se comparan con los de otros autores. La línea punteada indica un ajuste lineal de los datos. El valor de Torres Deluigi <i>et al.</i> [50] para Cr^{6+} corresponde a K_2CrO_4	62
5.3.	Energía de la línea principal $K\beta_5$ en función del estado de oxidación. Los datos se comparan con los de otros autores. La línea punteada indica un ajuste lineal de los datos. El valor de Torres Deluigi <i>et al.</i> [50] para Cr^{6+} corresponde a K_2CrO_4	63
5.4.	Energía de la línea $K\beta_5$ relativa a la línea $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Se muestran cálculos teóricos. Los datos se comparan con los de otros autores. La línea punteada indica un ajuste lineal de los datos. El valor de Torres Deluigi <i>et al.</i> [50] para Cr^{6+} corresponde a K_2CrO_4	64
5.5.	Probabilidad relativa de transición de la línea $K\beta''$ en función de la distancia Cr-O. Se muestran valores de Torres Deluigi <i>et al.</i> [50]. Las líneas punteadas muestra un ajuste exponencial.	65
6.1.	Espectro de emisión $K\beta$ del V para el compuesto V_2O_3 . (\circ) representa los datos experimentales. Se muestra el modelo de ajuste de 4 funciones Voigt para representar los picos $K\beta'$, $K\beta_{1,3}$, $K\beta''$ y $K\beta_5$ (\cdots). La línea continua ($—$) representa la suma de todas las contribuciones.	69

6.2.	Esquema del dispositivo experimental para obtener los espectros de absorción. Se muestran las tres cámaras de ionización y la muestra con la referencia para la calibración en energías.	69
6.3.	Espectros normalizados XAS del borde <i>K</i> del Mn en la región XANES de las espinelas $Mn_{(2-x)}V_{(1+x)}O_4$ ($x = 0; 1/3; 1$). Los espectros fueron desplazados verticalmente para su visualización.	70
6.4.	Intensidad relativa de la línea $K\beta'$ a la intensidad total de la región $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Los errores provienen del modelo de ajuste. Se muestra un ajuste lineal sobre los óxidos de referencia para determinar el estado de oxidación de la muestra incognita. El error experimental del estado de oxidación proviene de propagar los errores de la recta junto con el del parámetro $IK\beta'$	72
6.5.	Valor del parámetro IAD en función del estado de oxidación. El IAD fue calculado usando como referencia el espectro del compuesto K_2MnO_4 . El error experimentales es menor que el tamaño del punto. Se muestra un ajuste lineal para determinar el estado de oxidación de la muestra incognita $BaLaMnSbO_6$. El error experimental del estado de oxidación proviene de propagar los errores de la recta junto con el del parámetro IAD.	73
6.6.	Primer momento de la línea $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Se calculó en un intervalo de energía [6485-6495] eV. La incertidumbre se estima en 0,1 eV por el error en el posicionamiento de la muestra sobre el círculo de Rowland. El error experimental del estado de oxidación proviene de propagar los errores de la recta junto con el del parámetro $M1-K\beta_{1,3}$	73
6.7.	Energía relativa de la $K\beta'$ respecto a la $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Los errores de los datos experimentales provienen del modelo de ajuste. Se muestra un ajuste lineal para determinar el estado de oxidación de la muestra incognita. El valor correspondiente a la muestra incognita fue posicionado en estado de oxidación 2 porque es el menor número químicamente aceptable.	74
6.8.	Intensidad relativa del pico RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$ a la intensidad total de la región $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación. Los errores provienen del modelo de ajuste. Se muestra un ajuste lineal para determinar el estado de oxidación de la muestra incognita.	74
6.9.	Intensidad relativa del pico $K\beta'$ respecto a la intensidad total $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación del Mn. Se cuantificó usando un ajuste lineal para los espectros de referencia correspondientes a la serie $Mn_{(1+z)}Cr_{(2-z)}O_4$. Los valores de $z = 0,5$ de ambas series fueron descartados por encontrarse muy alejados de la tendencia general. Los errores provienen del modelo de ajuste. Se muestra el resultado de la cuantificación del estado de oxidación del Mn en el gráfico.	76
6.10.	Intensidad relativa del pico RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$ respecto a la intensidad total $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación del Mn. Se cuantificó usando un ajuste lineal para los espectros de referencia correspondientes a la serie $Mn_{(1+z)}Cr_{(2-z)}O_4$. Los errores provienen del modelo de ajuste. Se muestra el resultado de la cuantificación del estado de oxidación del Mn.	77

6.11. Valor del parámetro IAD en función del estado de oxidación del Mn. El parámetro IAD fue calculado usando como referencia el espectro del compuesto $ZnMn_2O_4$. Los errores experimentales son menores que el tamaño del punto. Los valores de $z = 0,5$ de ambas series fueron descartados por encontrarse muy alejados de la tendencia general. Se muestra un ajuste lineal para determinar el estado de oxidación de la muestra incognita. El resultado de la cuantificación del estado de oxidación del Mn se encuentra en el gráfico.	78
6.12. Intensidad relativa del pico $K\beta_5$ respecto a la intensidad total $K\beta'-K\beta_{1,3}$ en función de la coordinación del Mn. Se cuantificó usando un ajuste lineal para los espectros de referencia correspondientes a la serie $Mn_{(1+z)}Cr_{(2-z)}O_4$. Los errores provienen del modelo de ajuste. Se muestra el resultado de la cuantificación de la coordinación del Mn.	78
6.13. Intensidad relativa del pico $K\beta'$ respecto a la intensidad total $K\beta'-K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación del V. Los errores provienen del modelo de ajuste. Se cuantificó usando un ajuste lineal para los espectros de referencia. Se muestra el resultado de la cuantificación del estado de oxidación del V en el gráfico.	79
6.14. Energía del borde de absorción K del Mn en función del estado de oxidación del Mn. Se cuantificó usando un ajuste lineal para los espectros de referencia correspondientes a la serie $Mn_{(1+z)}Cr_{(2-z)}O_4$. Se muestra el resultado de la cuantificación del estado de oxidación del Mn en el gráfico. Los errores corresponden a la mínima distancia entre dos puntos consecutivos del espectro de absorción sobre la región del borde.	80
6.15. Área del prepico del espectro XANES en función de la coordinación del Mn. Se cuantificó usando un ajuste lineal para los espectros de referencia. Se muestra el resultado de la cuantificación de la coordinación del Mn.	80
6.16. Espectros de emisión $K\beta$ del Co en la región de los compuestos de referencia $BiLa_2Co_2SbO_9$ y $LaCoO_3$ y de la muestra incógnita $La_3Co_{2,2}V_{0,8}O_9$. Se muestra ampliado el pico $K\beta_5$ para mostrar las diferencias entre los distintos compuestos.	82
6.17. Espectros de emisión $K\beta$ del Ni en la región $K\beta' - K\beta_{1,3}$ de los compuestos de referencia NiO y $LaNiO_3$	83
6.18. Espectros de absorción K del Ni en la región XANES de los compuestos de referencia NiO y $LaNiO_3$. Sobre esta región se substrajo un fondo lineal para hacer más visibles la variaciones.	83

Agradecimientos

Finalizada la tesis quiero agradecer a todas las persona e instituciones que ayudaron a su realización en el transcurso de mi carrera de doctorado, en particular:

- Al CONICET y a la SeCyT de la UNC por el apoyo económico.
- A mi director, Germán Tirao por haberme guiado y enseñado a trabajar.
- A Alberto Riveros y a Raul Carbornio por haber sido mis codirectores de beca.
- A mi comisión de tesis y a mi comisión evaluadora.
- Al taller Mecánico de Precisión de FaMAF.
- Al Grupo de Desarrollo Electrónico e Instrumental.
- Al grupo de Química de Estado Sólido de la Facultad de Ciencias Químicas.
- Al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón.
- Al profesor Cesar Cusatis por ayudarme con los cristales y permitirme trabajar libremente en el LORXI.
- Al FaMAF y al GEAN.
- A mi familia, amigos y especialmente a Yamile.